

OPTIMIERUNG DES WÄRME- UND STOFFTRANSPORTS BEI DER KRISTALLISATION VON HALBLEITERSCHMELZEN

Von der Fakultät für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnologie
der Technischen Universität Bergakademie Freiberg

genehmigte

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktoringenieur

Dr.-Ing.

vorgelegt

von Dipl.-Ing. Martin Bellmann
geboren am 26.11.1976 in Freiberg

Gutachter:

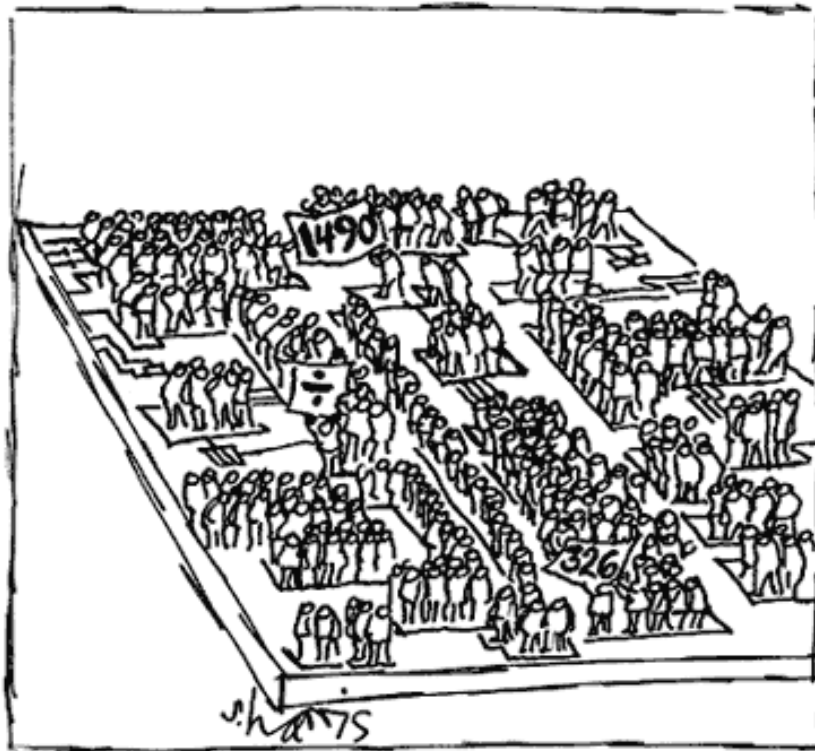
Prof. Dr. Michael Stelter, Freiberg

Prof. Dr. Hans Joachim Möller, Freiberg

Prof. Dr. Arne Cröll, Freiburg

Tag der Verleihung: 31.08.2007

HUMAN SILICON CHIP:
CAPABLE OF 6 COMPUTATIONS PER HOUR



Mit freundlicher Genehmigung von S. Harris: www.sciencecartoonsplus.com

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	7
1.1. Problemstellung	8
1.1.1. Inhomogenitäten bei der Kristallisation nach dem VGF-Verfahren .	8
1.1.2. SiC-Ausscheidungen bei der Herstellung von Solarsilizium nach dem EFG-Verfahren	9
1.2. Lösungsweg	10
1.3. Gliederung der Arbeit	11
2. Wärme- und Stofftransportphänomene bei der Kristallisation aus der Schmelze	13
2.1. Makroskopischer Transport	14
2.1.1. Mathematische Formulierung	14
2.1.2. Konvektion und Diffusion	16
2.2. Segregation	18
2.2.1. Prandtl'sche Grenzschichttheorie	18
2.2.2. Axiale Segregation	19
2.2.3. Radiale Segregation	24
2.2.4. Mikrosegregation	25
2.2.5. Ausscheidungen	26
2.3. Formgebende Kristallisation	27
2.3.1. Meniskusformbeeinflussende Faktoren	27
2.3.2. Gleichung zur Beschreibung der Meniskusoberfläche	28
2.3.3. Wachstumswinkel	29
2.3.4. Verschiebung der Kristallisationsfront	30
2.3.5. Einfluss der Konvektion	30
2.3.6. Segregation	31
3. Beeinflussung der Schmelzkonvektion	33
3.1. Einleitung	33
3.2. Temperaturfeld	34
3.2.1. Temperaturfeld ohne Konvektion	34
3.2.2. Temperaturfeld mit Konvektion	35
3.3. Magnetfelder	36
3.3.1. Magnetohydrodynamik	36
3.3.2. Alternierende Magnetfelder	39
3.3.3. Rotierende Magnetfelder	41

3.4. Schwerkraft	42
4. Numerische Methoden und Werkzeuge	44
4.1. Einleitung	44
4.2. Diskretisierung	44
4.2.1. Geometriedefinition	44
4.2.2. Netzgenerierung	44
4.2.3. Diskretisierung im Raum	46
4.2.4. Zeitliche Diskretisierung	48
4.2.5. Randbedingungen	49
4.3. Numerische Lösungsmethode	50
4.4. Fehlerarten	51
4.4.1. Rundungsfehler	51
4.4.2. Diskretisierungsfehler	51
4.4.3. Gesamtfehler	52
4.5. Programmpaket CrysVUn	52
4.6. Programmpaket FLUENT	53
4.6.1. Paralleles Rechnen	53
4.6.2. Erstarrungsmodell	53
5. Züchtung von Ga-dotierten Germaniumkristallen nach dem VGF-Verfahren mit RMF	55
5.1. Das System Ge-Ga	55
5.2. Kristallisationsanlage für die VGF-Züchtung mit rotierendem Magnetfeld .	57
5.2.1. 2“-VGF-RMF-Anlage	57
5.2.2. Spulensystem zur Erzeugung eines rotierenden Magnetfeldes	59
5.2.3. Ampullenkonfiguration	60
5.2.4. Der VGF-Prozess	62
5.3. Globale Modellierung der VGF-Anlage	63
5.3.1. Numerisches Modell	63
5.3.2. Prozessentwicklung mit Hilfe der inversen Modellierung	64
5.3.3. Validierung des numerischen Modells	65
5.4. Numerische Simulation RMF-induzierter Strömung	71
5.4.1. Übergang von stationären zu instationären Strömungsbedingungen .	71
5.4.2. Vergleich von Auftriebs- und RMF-induzierter Konvektion	72
5.4.3. Abschätzung der Konzentrationsgrenschichtdicke δ_D	73
5.5. Transiente Berechnungen zum Stofftransport von Ga bei Auftriebskonvektion	74
5.5.1. Numerisches Modell	74
5.5.2. Axiale Segregation	77
5.5.3. Radiale Segregation	80
5.6. Durchführung der Kristallzüchtungsexperimente	81

5.6.1.	Präparation der Einsatzstoffe	81
5.6.2.	Beschreibung der durchgeführten Versuche	81
5.6.3.	Charakterisierung der gezüchteten Kristalle	82
5.7.	Ergebnisse der Kristallzüchtungsexperimente	87
5.7.1.	Axiale Segregation	87
5.7.2.	Radiale Segregation	91
5.7.3.	Vergleich der Konzentrationsverteilung aus der Simulation und dem Experiment	92
6.	Kohlenstofftransport bei der Herstellung von Solarsilizium nach dem EFG- Verfahren	94
6.1.	Das System Si-C	94
6.2.	EFG-Anlage zur Herstellung von Solarsilizium	96
6.3.	Globale Modellierung des EFG-Verfahrens	97
6.3.1.	Numerisches Modell	97
6.3.2.	Validierung	98
6.3.3.	Schmelzkonvektion im Tiegel	98
6.4.	Lokale Modellierung	100
6.4.1.	Meniskusform	100
6.4.2.	Schmelzkonvektion im Meniskusbereich	100
6.5.	3D-Modellierung der Schmelzregion	103
6.5.1.	Konstruktion des Schmelzvolumens	103
6.5.2.	Netzgenerierung	103
6.5.3.	Numerisches Modell	104
6.5.4.	Kristallisation unter Ausschluss der Marangonikonvektion	105
6.5.5.	Kristallisation unter Berücksichtigung der Marangonikonvektion	108
6.5.6.	Vergleich der Ergebnisse zur Kristallisation mit und ohne Maran- gonikonvektion	110
7.	Zusammenfassung und Ausblick	112
7.1.	Züchtung von Ga-dotierten Germaniumkristallen nach dem VGF-Verfahren mit RMF	112
7.2.	Kohlenstofftransport bei der Herstellung von Solarsilizium nach dem EFG- Verfahren	114
A.	Züchtung von Ga-dotierten Germaniumkristallen nach dem VGF-Verfahren mit RMF	116
A.1.	Materialdaten	116
A.2.	Vergleich von Auftriebs- und RMF-induzierter Konvektion	118
A.2.1.	Auftriebskonvektion	118
A.2.2.	RMF-induzierte Konvektion	118
A.3.	Transiente Berechnungen zum Stofftransport bei Auftriebskonvektion	119

A.3.1. User Defined Function (Solution ID: 825)	119
A.3.2. Ga-Segregation	123
A.4. Kristallzüchtungsexperimente	125
A.4.1. Bestimmung des variablen effektiven Verteilungskoeffizienten	125
B. Kohlenstofftransport bei der Herstellung von Solarsilizium nach dem EFG-	
Verfahren	128
B.1. Materialdaten	128
B.2. Kristallisation unter Ausschluss der Marangonikonvektion	129
B.2.1. Temperaturfeld	129
B.2.2. Schmelzströmung	131
B.2.3. Zeitlicher Verlauf der Kohlenstoffverteilung in der x-z-Ebene	137
B.3. Kristallisation unter Berücksichtigung der Marangonikonvektion	139
B.3.1. Temperaturfeld	139
B.3.2. Schmelzströmung	140
B.3.3. Zeitlicher Verlauf der Kohlenstoffverteilung in der x-z-Ebene	146

1. Einleitung

Bei der Herstellung von Halbleiterbauelementen spielen die elektronischen und mechanischen Eigenschaften des Ausgangsmaterials eine wichtige Rolle für die technische und wirtschaftliche Umsetzung dieser Materialien. Inhomogenitäten in der Dotierung, die Verunreinigung des Materials durch Fremdstoffe oder die Ausscheidung fremder Phasen beeinflussen die elektrischen und mechanischen Eigenschaften des Materials negativ. Die steigenden Anforderungen an diese Materialien, höhere Wirkungsgrade bei Solarzellen, steigende Dichte an Transistoren in integrierten Schaltkreisen (Moorsches Gesetz) erfordern Materialien immer höherer Perfektion.

Die Zusammensetzung des gezüchteten Kristalls wird durch die Fremdstoffverteilung in der Schmelze an der Phasengrenze fest/flüssig bestimmt, siehe Abbildung 1.1. In der Regel ist der Verteilungskoeffizient des Fremdstoffs kleiner eins. Entsprechend dem jeweiligen Zustandsdiagramm kommt es zur Segregation des Fremdstoffes. Die Segregation entsteht dadurch, dass in den Kristall weniger Fremdstoff eingebaut wird, als in der Schmelze vorhanden ist. Der überschüssige Fremdstoff reichert sich an der Phasengrenze an und wird sowohl durch Diffusion als auch durch auftretende Konvektion in das restliche Schmelzvolumen abtransportiert. Die Segregation hängt damit von den wirkenden Transportmechanismen ab und wird daher wesentlich von der in der Züchtungsanordnung auftretenden Konvektion beeinflusst. Diese kann verschiedene Ursachen haben. So erzeugen thermisch bedingte Dichteunterschiede in der Schmelze die Auftriebskonvektion. Weitere Konvektionsarten sind die Marangonikonvektion an freien Oberflächen sowie die erzwungene Konvektion durch magnetische Felder.

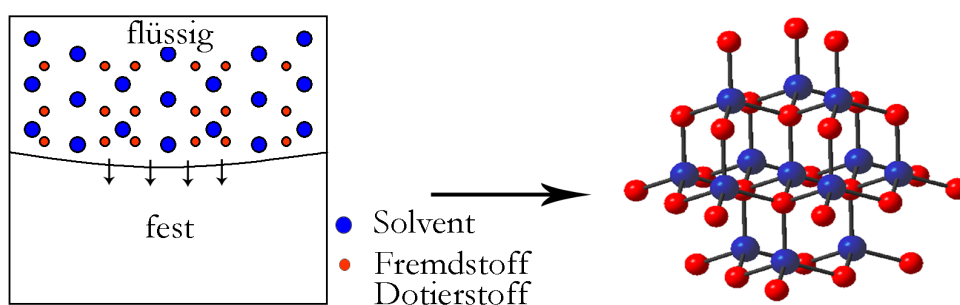


Abbildung 1.1.: Die Zusammensetzung des Kristalls sowie die daraus resultierende Fremdstoffverteilung ist durch die herrschenden Konvektionsverhältnisse in der Schmelze bestimmt

Um den Einfluss der Züchtungsbedingungen untersuchen zu können, bedarf es der Kenntnis der herrschenden Strömungsverhältnisse in der Schmelze. Experimentell ist es schwierig, Aussagen über den jeweiligen Konvektionszustand zu treffen, da die meisten

Halbleiterschmelzen undurchsichtig sind und der Einblick meist durch Tiegeleinbauten verwehrt ist.

Eine Möglichkeit, das Strömungsfeld zu bestimmen, ist die Lösung der zugrunde liegenden hydrodynamischen Grundgleichungen. Die numerische Simulation des Wärme- und Stofftransports in der Kristallzüchtung erweist sich dabei als modernes Hilfsmittel zu deren Optimierung. Sie liefert einen Einblick in Struktur und Stabilität der meist komplexen Strömungen und der resultierenden Verteilung von Dotierstoffen, Fremdstoffen und Defekten, die durch analytische Modelle nicht hinreichend bestimmbar und durch experimentelle Methoden nur schwer zugänglich sind. Beispielsweise konnte durch die Optimierung von Anlageneinbauten beim Vertical Gradient Freeze- (VGF) Verfahren mittels numerischer Simulation die Versetzungsdichte bei Si-dotierten GaAs-Kristallen von 500 cm^{-2} deutlich unterschritten werden [BRSM00]. Die kommerzielle Umsetzung des Edge-defined Film-fed Growth- (EFG) Verfahrens zur Herstellung von Solarsilizium ist überhaupt erst durch Erkenntnisse aus der Modellierung möglich geworden [Kal01].

1.1. Problemstellung

1.1.1. Inhomogenitäten bei der Kristallisation nach dem VGF-Verfahren

Das VGF-Verfahren ist ein Kristallzüchtungsverfahren zur Herstellung von Verbindungshalbleitern wie GaAs oder InP. Speziell die Herstellung von GaAs nach diesem Verfahren hat großtechnischen Charakter erlangt. Die longitudinale und laterale Homogenität des Kristalls hängt im Wesentlichen von den Prozessbedingungen während der Kristallisation ab.

In Halbleitern ist die Wärmeleitfähigkeit in der Schmelze im Allgemeinen um den Faktor 2 bis 3 größer als im Kristall [Jor85]. Die über den Kristall abgeführte Wärme trifft an der Phasengrenze auf einen erhöhten Widerstand und ein Teil der Wärme muss seitlich abgeführt werden. Der Wärmefluss erfolgt stets senkrecht zu den Isothermen, weshalb diese und die Phasengrenze gekrümmt werden. Bei vorhandener axialer Segregation führen diese ebenfalls zu radialen Konzentrationsschwankungen des Dotierstoffs im Kristall. Bei rein diffusivem Materialtransport ist der maximale radiale Konzentrationsunterschied linear abhängig von der Krümmung der Phasengrenze [CS79], [CBRS81]. Ein radial homogener Konzentrationsverlauf im Kristall kann nur bei einer ebenen Phasengrenze unter rein diffusiven oder konvektiven Stofftransportbedingungen ohne Facettenbildung erzielt werden.

Der axiale Dotierstoffeinbau ist durch das Segregationsverhalten des Dotierstoffs und durch die Stofftransportbedingungen in der Schmelze bestimmt. In der Regel ist der Verteilungskoeffizient des Dotierstoffs kleiner eins, was eine Anreicherung des Dotierstoffs in der Schmelze zur Folge hat. Dies führt zu einer inhomogenen axialen Dotierstoffverteilung.

Diese Inhomogenitäten bewirken in Halbleiterbauelementen Schwankungen der Leitfähigkeit, Ladungsträgerbeweglichkeit und somit auch Schwankungen der elektrischen Kenn-

größen. Die hierdurch entstandenen Kosten durch hohe Ausfallraten, niedrige Lebensdauer von sensitiven Halbleiterbauelementen versucht man durch komplexe Prozessierung (Annealing) nach der Kristallzüchtung zu reduzieren [Gar94].

Die Anwendung magnetischer Felder ermöglicht die kontaktlose Kontrolle der Schmelzkonvektion im Verlauf des Züchtungsprozesses. Im Gegensatz zur passiven Dämpfung einer vorhandenen Strömung mittels statischer Felder kann die Schmelze durch den Einsatz alternierender Magnetfelder aktiv in eine gewünschte Richtung beschleunigt werden. Damit ist eine definierte Beeinflussung des Temperatur- und Konzentrationsfeldes möglich, woraus sich vielfältige Möglichkeiten zur Optimierung des Wärmeflusses und Stofftransports während der Züchtung ergeben.

Zielstellung dieser Arbeit ist es, den Einfluss eines rotierenden Magnetfeldes (RMF) auf das Segregationsverhalten bei der Züchtung von Kristallen nach dem VGF-Verfahren zu untersuchen. Die Experimente erfolgen an Ga-dotierten Germaniumeinkristallen, welche sich hervorragend als Modellschmelze für grundlegende Untersuchungen zum Wärme- und Stofftransport eignen. Den experimentellen Arbeiten gehen grundlegende numerische Untersuchungen zum Wärme- und Stofftransport bei Auftriebs- und RMF-induzierter Konvektion voraus. Mit Hilfe der globalen Modellierung der VGF-Anlage lassen sich Züchtungsprozesse entwickeln und optimieren. Anhand von lokalen Modellen des Schmelzvolumens erfolgt eine Abschätzung der zu erwartenden Beiträge zum Stofftransport durch Auftriebs- und RMF-induzierte Konvektion.

1.1.2. SiC-Ausscheidungen bei der Herstellung von Solarsilizium nach dem EFG-Verfahren

Das EFG-Verfahren (Edge-defined Film-fed Growth) stellt eine modernes und effizientes Verfahren zur Herstellung von Solarsilizium dar. Die Form des Kristalls ist durch den Kapillarspalt definiert, in dem flüssiges Silizium aus dem Tiegel aufsteigt. Ein achteckiges multikristallines Siliziumrohr mit einer Wandstärke von bis zu 200 μm und einer Länge bis zu 7 m wird vertikal oberhalb des Tiegels aus der Schmelze gezogen. Aus technologischen Gründen werden Formgeber und Tiegel aus Graphit verwendet. Graphit besitzt ein günstiges Benetzungsverhalten mit flüssigem Silizium. Dies ist für eine präzise Kontrolle des Meniskus und damit der Form des Kristalls erforderlich.

Graphit aber reagiert mit flüssigem Silizium, was zu einer Anreicherung des Kohlenstoffs in der Schmelze führt. Sobald die Kohlenstoffkonzentration die Löslichkeitsgrenze in flüssigem Silizium überschreitet, kann sich Kohlenstoff in Form von SiC aus der Schmelze ausscheiden. Die ausgeschiedenen SiC-Partikel lagern sich bevorzugt im Kapillarspalt ab, was zu einer Verengung oder sogar zum Verschluss des Kapillarspaltes führen kann [RLBK93]. Kohlenstoffausscheidungen an Zwillingsgrenzen führen zu erhöhten mechanischen Verspannungen im Kristall, was das Bruchverhalten von EFG-Material negativ beeinflusst [Möl04]. Immer noch ungeklärt bleibt, welche Rolle die Marangonikonvektion in Hinblick auf die Strömungsstruktur der Schmelze und den Kohlenstofftransport

spielt. In der Literatur existieren nur wenige Resultate zum Kohlenstofftransport beim EFG-Verfahren [RLBK93, Kal01]. Zur Beschreibung der Stofftransportvorgänge in der Schmelze, der SiC-Ausscheidungsbildung und der Tiegelauflösung bedarf es der Kenntnis der Strömungsverhältnisse in der Schmelze.

Ziel dieser Arbeit ist es, die Strömungsdynamik in der Schmelze und den damit im Zusammenhang stehenden Transport von Kohlenstoff durch Lösung der hydrodynamischen Grundgleichungen aufzuzeigen. Der Schwerpunkt dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung eines 3d-Modells zur Berechnung der Konvektionsverhältnisse im Schmelzvolumen und des transienten Kohlenstofftransports. Zusätzlich soll der Einfluss der Marangonikonvektion auf den Wärme- und Stofftransport geklärt werden.

1.2. Lösungsweg

Die Lösung der vorangegangenen Problemstellung erfolgt mittels numerischer Simulation, durch Entwicklung geeigneter numerischer Modelle, der Berechnung relevanter physikalischer Phänomene und der Optimierung von Züchtungsparametern, die anschließend an den realen Prozess übergeben werden. Abbildung 1.2 zeigt schematisch die in dieser Arbeit verfolgte Strategie zur Lösung der Problematik. Der Ausgangsschritt beinhaltet die geometrische Erfassung des zu untersuchenden Objekts, bspw. der Ofenanlage oder des Schmelzvolumens. Ist die zu beschreibende Oberfläche komplex erfolgt die Definition der Geometrie zweckmäßiger Weise mit Hilfe eines CAD-Systems.

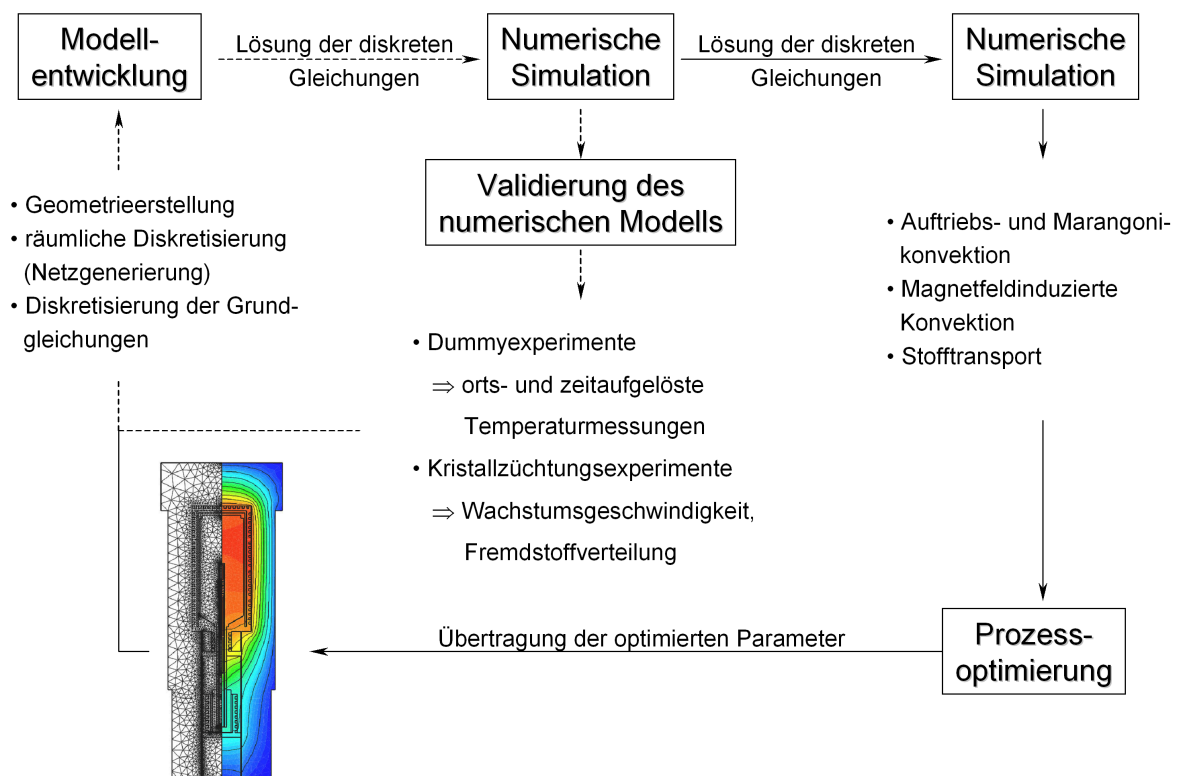


Abbildung 1.2.: Schematische Darstellung des in dieser Arbeit verfolgten Lösungsweges

Die anschließende Diskretisierung des Lösungsgebietes erzeugt ein numerisches Berechnungsgebiet, welches die Punkte zur Berechnung und die Beschreibung der Randbedingungen enthält. Das Gebiet wird dabei in eine finite Anzahl von diskreten Bereichen zerlegt.

Nach abgeschlossener Modellentwicklung können die erforderlichen Grundgleichungen gelöst werden. Die Gültigkeit des numerischen Modells wird dann anhand experimenteller Daten überprüft. Weicht das numerische Modell stark von der Realität ab, muss dieses weiter angepasst werden. Nach erfolgreicher Validierung des Modells erfolgt die Berechnung weiterer relevanter physikalische Phänomene, wie z.B. der Konvektion und des Stofftransports in der Schmelze. Durch anschließende Variation der Züchtungsparameter kann der Züchtungsprozess optimiert werden. Die ermittelten Parameter stehen dann für reale Züchtungsprozesse zur Verfügung. Eine Vielzahl von durchzuführenden Experimenten entfällt damit.

1.3. Gliederung der Arbeit

In Kapitel 2 werden zunächst die theoretischen Grundlagen zu den Wärme- und Stofftransportprozessen bei der Kristallisation aus der Schmelze erläutert. Dazu gehören die hydrodynamischen Grundgleichungen sowie gebräuchliche Varianten der Entdimensionalisierung. Es folgen Ausführungen zu bestehenden eindimensionalen Segregationsmodellen sowie die durch axiale und radiale Segregation in Zusammenhang stehenden Inhomogenitäten.

Das Kapitel 3 beschäftigt sich mit der gezielten Beeinflussung der Schmelzkonvektion. Der Einfluss des Temperaturfeldes, des Magnetfeldes und der Schwerkraft auf die Schmelzkonvektion und der daraus resultierenden Stofftransportbedingungen wird dargelegt und diskutiert. Es erfolgt eine ausführliche Behandlung der magnetohydrodynamischen Grundgleichungen.

Die in dieser Arbeit verwendeten numerischen Methoden und Werkzeuge werden in Kapitel 4 vorgestellt. Es umfasst die für die numerischen Untersuchungen notwendigen Modellansätze und die Erläuterung der dazugehörigen Randbedingungen. Es werden außerdem die Grundlagen der Finiten-Volumen-Methode (FVM) sowie die Eigenschaften der kommerziellen Softwareprogramme CrysVUn und FLUENT vorgestellt.

In Kapitel 5 sind alle numerischen und experimentell durchgeführten Arbeiten sowie die Ergebnisse zur Züchtung von Ga-dotierten Germaniumkristallen nach dem VGF-Verfahren mit RMF beschrieben. Das Kapitel umfasst im Einzelnen: die Darstellung thermophysikalischer Eigenschaften des Systems Ge-Ga, die Erläuterung des Aufbaus der eingesetzten Kristallzüchtungsanlage und des Verfahrens, die Validierung der verwendeten numerischen Modelle, die Durchführung der Kristallzüchtungsexperimente sowie die elektrische und metallographische Charakterisierung der gezüchteten Kristalle.

Das Kapitel 6 befasst sich mit den Untersuchungen zum Thema "Kohlenstofftransport bei der Herstellung von Solarsilizium nach dem EFG-Verfahren". Das Kapitel umfasst

in ähnlicher Weise zu Kapitel 5: die Darstellung thermophysikalischer Eigenschaften des Systems SiC, die Erläuterung des Aufbaus der EFG-Anlage und des Verfahrens, die Validierung und Erstellung der verwendeten numerischen Modelle sowie schwerpunktmäßig die transiente 3d-Modellierung der Schmelzkonvektion und des Kohlenstofftransports mit und ohne Marangonikonvektion.

Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung zum jeweiligen Themenkomplex, in der eine Bewertung der erzielten Ergebnisse erfolgt, und einem Ausblick auf zukünftige Aufgaben.

2. Wärme- und Stofftransportphänomene bei der Kristallisation aus der Schmelze

Die Kristallisation, d.h. der Übergang von Teilchen oder Stoff aus einer flüssigen Ausgangsphase in eine Kristallphase, stellt eine heterogene Reaktion dar, die an der Phasengrenze stattfindet. Zu den Transportvorgängen rechnet man alle Vorgänge, die mit dem Transport von Masse und Energie verbunden sind. Der Einbau der Teilchen in die Kristallphase, die Oberflächendiffusion und alle an der Phasengrenze stattfindenden Reaktionen werden durch die Grenzflächenkinetik beschrieben. Auf diese Prozesse wird in dieser Arbeit kein Bezug genommen, sie seien hier nur der Vollständigkeit halber erwähnt. Vielmehr spielt der makroskopische Wärme- und Stofftransport in der Schmelze eine zentrale Rolle, der die Eigenschaften des Kristalls im Wesentlichen bestimmt.

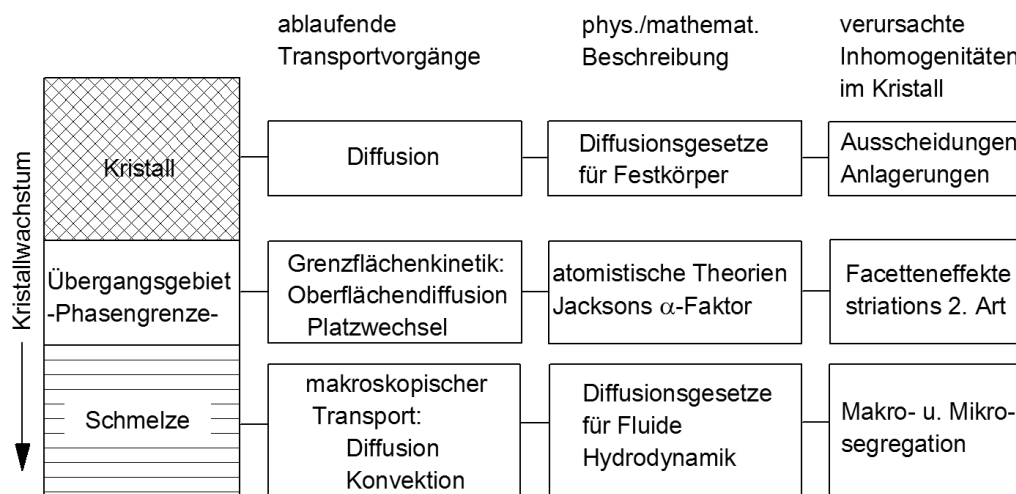


Abbildung 2.1.: Während des Kristallisationsprozesses ablaufende Transportvorgänge, ihre mathematische und physikalische Beschreibung und die in Zusammenhang stehenden Inhomogenitäten [Mül86]

In Abbildung 2.1 [Mül86] sind die während der Kristallisation ablaufenden physikalischen Prozesse dargestellt. Die makroskopischen Transportvorgänge, deren mathematische und physikalische Beschreibung werden in Abschnitt 2.1 und die dadurch verursachten Inhomogenitäten in Abschnitt 2.2 näher erläutert.

2.1. Makroskopischer Transport

2.1.1. Mathematische Formulierung

2.1.1.1. Hydrodynamische Grundgleichungen

Bei Vernachlässigung der Wärmestrahlung erfolgt der Wärme-, Masse- und Impulstransport durch die selben physikalischen Transportmechanismen: Advektion (Konvektion in der Schmelze) und Diffusion (molekulare Teilchenbewegung). Deshalb sind die Grundgleichungen zur Beschreibung des Wärme- und Stofftransports die Gleichen. Der Energieinhalt in einem feststehenden Volumenelement ist gleich der Summe der Energiezufuhr durch Advektion und Diffusion

$$\underbrace{\frac{\partial T}{\partial t}}_{\text{Energieinhalt}} + \underbrace{(\vec{V} \cdot \vec{\nabla}) T}_{\text{Advektion}} = \underbrace{\kappa \vec{\nabla}^2 T}_{\text{Diffusion}}, \quad (2.1)$$

wobei $\kappa = \lambda / \rho c_p$ die thermische Diffusivität, ρ die Dichte, λ die Wärmeleitfähigkeit und c_p die spezifische Wärmekapazität definiert. In ähnlicher Weise definiert man die Gleichung für die Massenerhaltung. Die Konzentration C^i einer Spezies i in einem feststehenden Volumenelement ergibt sich aus den diffusiven und advektiven Transportanteilen zu

$$\frac{\partial C^i}{\partial t} + (\vec{V} \cdot \vec{\nabla}) C^i = D_i \vec{\nabla}^2 C^i. \quad (2.2)$$

Das Advektions-, Temperatur- und Konzentrationsfeld in der Schmelze ist mit dem Geschwindigkeitsfeld \vec{V} gekoppelt. Für inkompressible Flüssigkeiten ist das Geschwindigkeitsfeld durch die Kontinuitätsgleichung

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{V} = 0 \quad (2.3)$$

und die Navier-Stokes Gleichungen

$$\frac{\partial \vec{V}}{\partial t} + (\vec{V} \cdot \vec{\nabla}) \vec{V} = -\frac{\vec{\nabla} \cdot p}{\rho} + \nu \vec{\nabla}^2 \vec{V} + \vec{b}, \quad (2.4)$$

mit dem Druck p , der kinematischen Viskosität ν und der Volumenkraft (Gravitation, Corioliskraft, Lorentzkraft) \vec{b} gegeben. Mit Hilfe der Boussinesq-Approximation

$$\frac{\partial \vec{V}}{\partial t} + (\vec{V} \cdot \vec{\nabla}) \vec{V} = -\frac{\vec{\nabla} \cdot p}{\rho} + \nu \vec{\nabla}^2 \vec{V} + \vec{g} \beta (T - T_{min}) + \vec{g} \sum_{i=1}^n \beta_s^i (C^i - C_{min}^i), \quad (2.5)$$

können Dichteviationen in der Schmelze vernachlässigt werden, sofern sie nicht mit der Gravitationsbeschleunigung \vec{g} multipliziert werden und keine zu großen Temperaturgra-

dienten auftauchen. T_{min} und C_{min}^i ist die kleinste Referenztemperatur und -konzentration der Spezies i in der Schmelze. β ist der thermische Volumenausdehnungskoeffizient

$$\beta = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right) \quad (2.6)$$

und β_s^i der solutale Volumenausdehnungskoeffizient aufgrund von Konzentrationsänderungen der Spezies C^i

$$\beta_s^i = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial C^i} \right). \quad (2.7)$$

Bei geringen Verunreinigungskonzentrationen sind die Auftriebskräfte durch konzentrationsbedingte Dichteunterschiede sehr viel kleiner als die thermischen Auftriebskräfte, damit kann der letzte Term in diesem Fall in Gleichung (2.5) entfallen.

2.1.1.2. Hydrodynamische Kennzahlen

Durch die teilweise oder vollständige Entfernung der Variablen $\{T, \vec{V}, C, p, t\}$ aus den Grundgleichungen bezüglich charakteristischer Maße wird das betrachtete System vereinfacht. Die gewonnenen Erkenntnisse können auf andere Anlagen und Materialsysteme übertragen werden [GG85]. Als dimensionslose Materialeigenschaften führt man die Prandtlzahl Pr , das Verhältnis zwischen kinematischer Viskosität und Temperaturleitfähigkeit

$$Pr \equiv \frac{\nu}{\kappa}, \quad (2.8)$$

die Schmidtzahl Sc , das Verhältnis von viskosem Impulstransport zu diffusivem Stofftransport

$$Sc \equiv \frac{\nu}{D} \quad (2.9)$$

und den Gleichgewichtsverteilungskoeffizienten k_0 , das Verhältnis der Konzentration des gelösten Fremdstoffes C_S im Festkörper und in der Schmelze C_L

$$k_0 = \frac{C_S}{C_L} \quad (2.10)$$

ein.

Dimensionslose Kennzahlen, die die Dynamik in der Schmelze beschreiben, sind die Reynoldszahl Re , das Verhältnis von Trägheits- zu viskosen Kräften

$$Re \equiv \frac{\bar{V}L}{\nu}, \quad (2.11)$$

wobei L die charakteristische Länge bezeichnet, die Grashofzahl Gr das Verhältnis von Auftriebs- zu viskosen Kräften

$$Gr \equiv \frac{g\beta\Delta TL^3}{\nu^2} \quad (2.12)$$

und die Marangonizahl Ma das Verhältnis der Kräfte bedingt durch Gradienten der Oberflächenspannung σ und viskosen Kräften

$$Ma \equiv \frac{(\partial\sigma/\partial T) \Delta T L}{\eta\kappa}. \quad (2.13)$$

2.1.2. Konvektion und Diffusion

Betrachtet man den quasistationären Fall für das Kristallwachstum, so erfolgt das Kristallwachstum nur bei einer bestimmten Temperatur, die an und in der Umgebung der Phasengrenze herrscht. Das Temperaturfeld wird aber durch die Wärmeableitungsbedingungen und die freiwerdende Kristallisationswärme beeinflusst. Ebenfalls beeinflusst die Konvektion den Wärme- und Stofftransport in der Schmelze und somit auch das Temperaturfeld sowie die Verteilung von Fremdstoffen.

Die Konvektion lässt sich nach ihren physikalischen Triebkräften klassifizieren. Dazu zählt die Auftriebskonvektion, Kapillarkonvektion (Marangoni) und erzwungene Konvektion (Kapitel 3 Abschnitt 3.3). Ursache für die Auftriebskonvektion sind Dichtegradienten innerhalb der Schmelze. Hervorgerufen werden diese durch Temperaturunterschiede bzw. Unterschiede in der Zusammensetzung der Schmelze, da die Dichte sowohl von der Temperatur als auch von der Konzentration der Schmelzkomponenten abhängt. Ist die Ursache für den Dichtegradient ein Temperaturgradient, so spricht man von thermischer Auftriebskonvektion, wohingegen bei einem Konzentrationsgradient von solutaler Auftriebskonvektion die Rede ist. Dichtegradienten, die parallel zum Gravitationsvektor verlaufen, haben die Entstehung der Auftriebskonvektion zur Folge. Die Schmelzströmung wird um so intensiver, je größer die Temperaturgradienten und das Schmelzvolumen sind. Der Einfluss des Druckes auf die Dichte kann vernachlässigt werden.

Betrachtet man eine zylindrische Schmelzanordnung mit seitlicher Beheizung beider Seiten mit der Höhe H und dem Durchmesser D , so ergibt sich für ein Aspektverhältnis $H/D = 1$ das in Abbildung 2.2 [Mül88] links aufgeführte Strömungsbild. Die Schmelze strömt in der Zylindermitte nach unten und an den Seitenwänden wieder nach oben. Aufgrund der im Vergleich zur Schmelze schlechteren Wärmeleitfähigkeit des wachsenden Kristalls, in Halbleitern ist die Wärmeleitfähigkeit in der Schmelze um den Faktor 2-3 größer als im Kristall [Jor85], kommt es beim VGF-Verfahren häufig zur Ausbildung zweier zusätzlicher Konvektionsrollen, Abbildung 2.2 rechts.

Die Auftriebskräfte können dabei so groß werden, dass die Strömung instationär wird. Dies ist abhängig von der Geometrie, den thermischen Randbedingungen und den physikalischen Eigenschaften des Fluids und ist in Kristallzüchtungsprozessen unerwünscht.

Besitzt eine Züchtungsanordnung eine freie Schmelzoberfläche, tritt ein weiterer Konvektionsmechanismus, die Marangoni- oder Kapillarkonvektion, auf. Die Oberflächenspannung der Schmelze ist temperatur- und konzentrationsabhängig, sie sinkt mit Zunahme

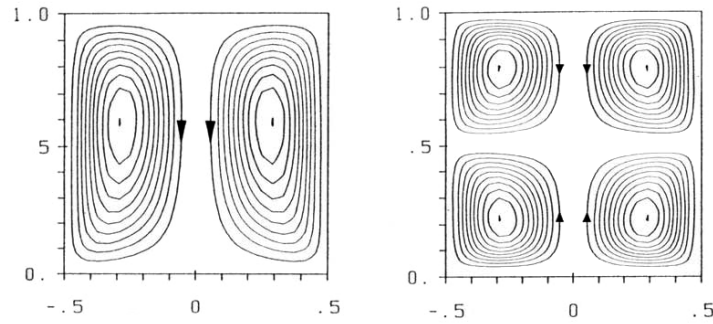


Abbildung 2.2.: links: Strömungszustand in einer zylindrischen Schmelze bei seitlicher Beheizung, rechts: typischer Strömungszustand beim VGF-Verfahren [Hur94]

der Temperatur. Der Gradient der Oberflächenspannung erzeugt eine Strömung ausgehend von der Region niedriger Oberflächenspannung zur kälteren Region mit höherer Oberflächenspannung, Abbildung 2.3, [Sch88].

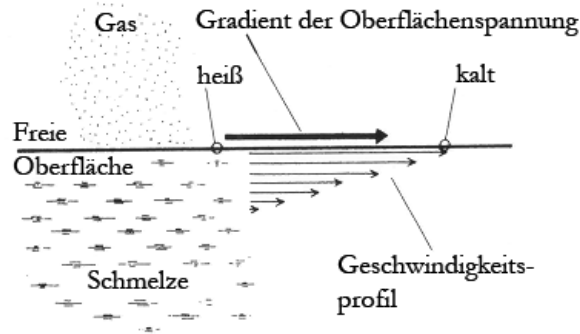


Abbildung 2.3.: Schema zur Entstehung von Marangonikonvektion, generiert durch einen Gradienten der Oberflächenspannung [Hur94]

Die in dieser Arbeit betrachteten Halbleiterschmelzen zeichnen sich durch relativ kleine Prandtlzahlen (Gleichung 2.8) um die 1×10^{-2} aus, d.h. die Diffusion hat im Vergleich zur Konvektion einen deutlichen Anteil am Wärmetransport. Stofftransport durch Diffusion, abgesehen von der Diffusion im Festkörper, spielt nur in unmittelbarer Nähe der Phasengrenze eine Rolle, wo die Strömungsgeschwindigkeit den Wert Null erreicht. Der Diffusionsfluss J einer Komponente ist proportional zum Konzentrationsgradienten $\frac{\partial C}{\partial x}$ dieser Komponente und wird durch das 1. Fick'sche Gesetz

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial Z} \quad (2.14)$$

beschrieben. Die Beziehung zwischen zeitlichen und örtlichen Konzentrationsunterschieden wird durch das 2. Fick'sche Gesetz

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} \quad (2.15)$$

beschrieben. Es eignet sich somit zur Darstellung instationärer Diffusion, im Gegensatz zum 1. Fick'schen Gesetz, das einen zeitlich konstanten Diffusionsfluss beschreibt.

2.2. Segregation

2.2.1. Prandtl'sche Grenzschichttheorie

Aus Analogiebetrachtungen [RM83] zwischen Wärme- und Impulstransport können Aussagen über den Einfluss von Temperaturverläufen auf die Geschwindigkeitsverläufe in der Nähe der Phasengrenze getroffen werden. Das Verhältnis der thermischen Grenzschichtdicke δ_T zur Impulsgrenzschichtdicke δ_ν ist durch das Verhältnis

$$\frac{\delta_T}{\delta_\nu} = \left(\frac{Re}{Pe_T} \right)^n ; 1/3 \leq n \leq 1 \quad (2.16)$$

gegeben, wobei $Pe_T = Re \times Pr$ die thermische Pecletzahl charakterisiert. Die Struktur der Grenzschichten für elektrisch leitende Schmelzen mit kleiner Prandtlzahl ist in Abbildung 2.4 gegeben. Die Strömungsverhältnisse lassen sich in zwei Bereiche unterteilen: Der viskose Bereich unmittelbar vor der Phasengrenze, welcher durch starke Reibungskräfte im Fluid bestimmt ist, im Gegensatz zum schwachviskosen Bereich wo kaum Reibungskräfte vorherrschen. Bei der Erstarrung einer fluiden Phase nimmt die Konzentration des

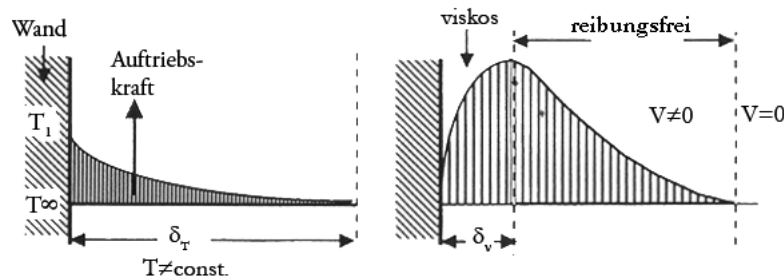


Abbildung 2.4.: links: Struktur der thermischen Grenzschicht, rechts: Impulsgrenzschicht [Hur94]

Fremdstoffes in der festen Phase in der Regel eine andere Konzentration als in der flüssigen Phase an. Diesen Vorgang der Absonderung bezeichnet man als Segregation. Bei sehr kleinen Konzentrationen ($C_L \leq 1\%$) besteht Proportionalität zwischen der Konzentration im Fluid und im Feststoff. Diese Proportionalitätskonstante k_0 wird als Verteilungskoeffizient bezeichnet. Er beschreibt das Verhältnis der Fremdstoffkonzentration zwischen Kristall C_S und Schmelze $C_{L(0)}$ an der Phasengrenze im Gleichgewicht, (Gleichung 2.10). Ist $k_0 < 1$ reichert sich der Gelöststoff vor der Phasengrenze an, Abbildung 2.5, ist $k_0 > 1$ entsteht eine Abreicherungsschicht vor der Phasengrenze. Diese Konzentrationsrandschicht δ_D wächst solange bis ein stationärer Zustand erreicht ist. Für den Impuls- und den Teil-

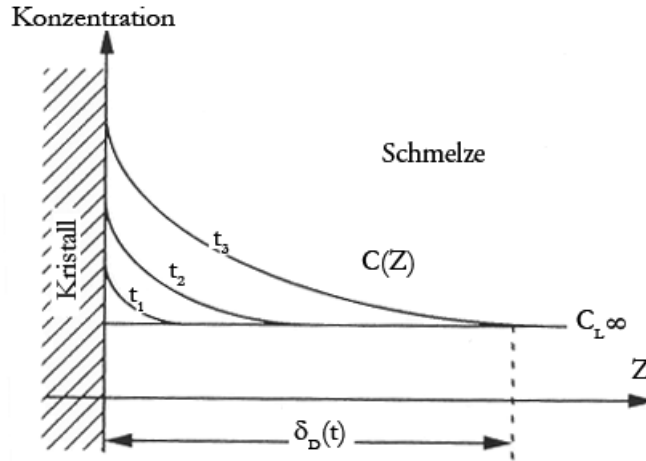


Abbildung 2.5.: Entstehung einer Anreicherungsschicht (solutale Grenzschicht) für $k_0 < 1$ zu Beginn der Züchtung für verschiedene Zeiten $t_1 < t_2 < t_3$

chentransport lässt sich mit Hilfe der Schmidtzahl [RM83]

$$\frac{\delta_\nu}{\delta_D} = Sc^{\frac{1}{2}} \quad (2.17)$$

ebenfalls eine Beziehung für das Verhältnis von Impuls- und Konzentrationsgrenzschichtdicke herleiten. Die Schmidtzahl ist durch das Verhältnis von solutaler Pecletzahl Pe_S und Reynoldszahl $Sc = Pe_S/Re$ gegeben. Die wesentlichen Änderungen in der Konzentrationsgrenzschicht finden im Bereich nahe der Phasengrenze statt, wo die Geschwindigkeiten, vgl. rechte Abbildung 2.4, bereits beträchtlich abnehmen.

2.2.2. Axiale Segregation

2.2.2.1. Diffusiver Transport

Für den Fall der Normalerstarrung gilt im Inneren des Schmelzvolumens die eindimensionale konvektive Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial C}{\partial t} - v_G \frac{\partial C}{\partial Z} = D \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} \quad (2.18)$$

für ein mit der Phasengrenze mitbewegtes Koordinatensystem (z -Achse). Von Smith-Tiller-Rutter [STR55] ist eine analytische Lösung dieses Diffusionsproblems angegeben worden. Dabei wird von einer halbinendlichen Schmelze ausgegangen. Die zugehörigen Rand- und Anfangsbedingungen zu Gleichung (2.18) sind

$$\left. \frac{\partial C}{\partial Z} \right|_{Z=0} = -\frac{v_G}{D} (1 - k_0) C(Z=0) \quad (2.19)$$

$$C(Z = \infty, t) = C_0 \quad (2.20)$$

$$C(Z, t = 0) = C_0, \quad (2.21)$$

wobei C_0 die homogene Ausgangskonzentration der Schmelze ist. Tiller [TJRC53] konnte mit folgender Näherung

$$C_S(Z) = C_0 (1 - (1 - k_0) \exp(-k_0 v_G Z/D)), \quad (2.22)$$

den Aufbau der Konzentrationsrandschicht vor der Phasengrenze beschreiben. Die exakte Lösung dieses Problems wurde von [STR55] formuliert. Als analytische Lösung für den Konzentrationsverlauf im Kristall ergibt sich unter der Verwendung der bekannten Bezeichnung für die Fehlerfunktion:

$$C_S(Z) = \frac{C_0}{2} \left[1 + \operatorname{erf} \left(\frac{1}{2} \sqrt{\frac{v_G Z}{D}} \right) - (1 - 2k_0) \exp(-k_0 (1 - k_0) v_G Z/D) \cdot \left(\frac{2k_0 - 1}{2} \sqrt{\frac{v_G Z}{D}} \right) \right]. \quad (2.23)$$

2.2.2.2. Vollständige Durchmischung

Der Grenzfall der vollständigen Durchmischung wird durch das Modell von Pfann [Pfa52] beschrieben. Dabei wird vorausgesetzt, dass die Schmelze auf Grund eines vollständigen Konzentrationsausgleichs zu jedem Zeitpunkt homogen bleibt. Der zeitliche Konzentrationsverlauf der homogenen Schmelze ergibt sich aus der folgenden gewöhnlichen Differentialgleichung:

$$\frac{dC_L}{dt} = v_G \frac{1 - k_0}{H(t)} C_L. \quad (2.24)$$

$H(t)$ ist die zum Zeitpunkt t verbleibende Höhe der Schmelze. Mit H als Höhe des Schmelzgebietes zum Zeitpunkt $t = 0$ gilt $H(t) = H - v_G t$. Damit ergibt sich für die Lösung der Differentialgleichung (2.24)

$$C_L(t) = C_0 \left(1 - \frac{v_G t}{H} \right)^{k_0 - 1} \quad (2.25)$$

und für den Konzentrationsverlauf im Kristall ergibt sich

$$C_S(Z) = C_0 k_0 \left(1 - \frac{Z}{H} \right)^{k_0 - 1}. \quad (2.26)$$

2.2.2.3. Partielle Durchmischung

Bei realen Kristallisationsprozessen wird keiner der beiden Grenzfälle erreicht. Auch bei Vorhandensein konvektiver Transportbedingungen bleibt an der Phasengrenze eine Grenzschicht bestehen, in der primär Diffusionsprozesse auftreten. Geht man davon aus, dass die Schmelze außerhalb dieser Grenzschicht durch die auftretende Konvektion homogen ist und nur innerhalb eines beschränkten Gebietes an der Phasengrenze Konzentrationsgra-

dienten auftreten (Grenzschichtmodell), so lässt sich der zeitliche Konzentrationsverlauf im homogenen Schmelzgebiet während der stationären Phase mit Hilfe von (2.24) beschreiben, indem man in Gleichung (2.24) den Gleichgewichtsverteilungskoeffizienten k_0 durch einen effektiven Verteilungskoeffizienten k_{eff} ersetzt, der das Verhältnis der Solidkonzentration an der Phasengrenze zur Konzentration der Schmelze außerhalb der Grenzschicht definiert. Da sich diese Konzentrationsgrenzschicht erst aufbauen muß, Abbildung 2.5, ist die Konzentrationsverteilung im Kristall durch einen transienten Verlauf gekennzeichnet, der nicht durch die modifizierte Gleichung von Pfann beschrieben werden kann. Die Betrachtung der Konzentrationsrandschicht ist Grundlage mehrerer Modelle zur Beschreibung des effektiven Verteilungskoeffizienten.

2.2.2.3.1. Das Modell von BURTON-PRIM-SLICHTER (BPS-Modell) Im Rahmen dieses Grenzschichtmodells [BPS53] erfolgt innerhalb einer Grenzschicht mit der Dicke δ der Stofftransport lediglich durch Diffusion. Außerhalb dieser Grenzschicht ist die Schmelze vollständig durchmischt und homogen verteilt. Die Konzentrationsverteilung in der Schmelze ergibt sich aus der stationären Lösung der Diffusionsgleichung (2.18),

$$C_L(Z) = C_0 k_{eff}(\Delta) \left[1 + \left(\frac{1 - k_0}{k_0} \right) \exp \left(-\frac{v_G Z}{D} \right) \right] \quad (2.27)$$

mit

$$k_{eff} = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \exp(-\Delta)} \quad (2.28)$$

und

$$\Delta = \frac{v_G \delta}{D}. \quad (2.29)$$

Das Modell basiert auf der Annahme eines konstanten Diffusionskoeffizienten sowie einer konstanten Wachstumsgeschwindigkeit. Dichteunterschiede zwischen Kristall und Schmelze sowie die Diffusion im Festkörper werden vernachlässigt. Der Einfluss der Konvektion ist indirekt in der Größe δ enthalten und hat somit keine unmittelbare physikalische Bedeutung. Ein Zusammenhang zwischen der Konzentrationsrandschichtdicke und dem Parameter δ aus Gleichung (2.29) ist in [Wil78] beschrieben. Die Konzentration in der Schmelze nimmt mit zunehmender Entfernung von der Phasengrenze exponentiell ab, Abbildung 2.6.

Die Konzentrationsrandschichtdicke δ_D ist durch folgende Gleichung definiert:

$$\delta_D = \frac{C(0) - C_L}{-\partial C / \partial Z \big|_{Z=0}}. \quad (2.30)$$

Der Zusammenhang mit der Ausdehnung der Konzentrationsrandschicht ergibt sich zu

$$\bar{\Delta} = \delta_D \frac{v_G}{D}. \quad (2.31)$$

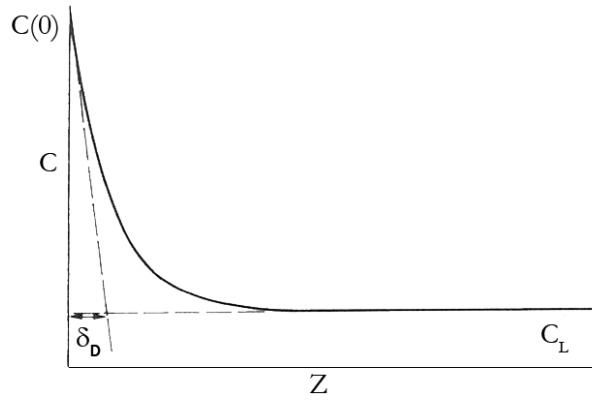


Abbildung 2.6.: Definition der Konzentrationsrandschichtdicke nach [Wil78]

Mit Hilfe der Flussbedingung an der Phasengrenze ($Z = 0$),

$$(1 - k_0 v_G) \cdot C + D \frac{dC}{dZ} = 0, \quad (2.32)$$

stellt er folgenden Zusammenhang zwischen Δ_{BPS} und $\bar{\Delta}$ her:

$$\bar{\Delta} = 1 - \exp(-\Delta) \quad (2.33)$$

Somit kann bei bekanntem Δ aus Gleichung (2.28) und (2.33) die Grenzschichtdicke laut Abbildung 2.6 bestimmt werden.

2.2.2.3.2. Das Modell von Czapelski - Variabler Verteilungskoeffizient Czapelski [Cza98] berücksichtigt in seinem Modell einen variablen Verteilungskoeffizienten unter der Annahme einer vollständig durchmischten Schmelze und Vernachlässigung der Diffusion im Festkörper. Die Gleichung für die Massenerhaltung ist gegeben durch

$$\int_g^0 C_S(g) dg + C_L(1 - g) = C_0, \quad (2.34)$$

wobei $g = \frac{Z}{H}$ die erstarrte Fraktion definiert. Durch Umformung von Gleichung (2.34) in die differentielle Form werden die Variablen C_S , C_L und g separiert,

$$\frac{dg}{1 - g} = \frac{dC_L}{C_L - C_S}, \quad (2.35)$$

und an Stelle der Annahme eines konstanten k_0 definiert man durch Einführung zweier Konstanten a und b

$$C_S = aC_L^{(1-b)}. \quad (2.36)$$

Durch Einsetzen der Gleichungen (2.35) und (2.36) in Gleichung (2.34) ergibt sich die Konzentrationsverteilung in der Schmelze zu

$$C_L(g) = C_0 (1 - g)^{k_0 - 1}, \quad b = 0, \quad (2.37)$$

$$C_L(g) = \left[a + \frac{C_0^b - a}{(1 - g)^b} \right], \quad b \neq 0, \quad (2.38)$$

und im Kristall zu

$$C_S(g) = k_0 C_0 (1 - g)^{k_0 - 1}, \quad b = 0, \quad (2.39)$$

$$C_S(g) = a \left[a + \frac{C_0^b - a}{(1 - g)^b} \right]^{(1-b)/b}, \quad b \neq 0. \quad (2.40)$$

Für $b = 0$ ist $k_0 = \text{konst.}$ und die Gleichung vereinfacht sich zu Gleichung (2.26). Sind die Parameter a und b bekannt, kann der effektive Verteilungskoeffizient als Funktion des erstarrten Anteils g mit Hilfe der Gleichungen (2.38) und (2.40) folgendermaßen berechnet werden:

$$k_{eff}(g) = \frac{C_S(g)}{C_L(g)}. \quad (2.41)$$

2.2.2.3.3. Das Modell von Ostrogorsky und Müller Ostrogorsky und Müller [OM92], [OM93] haben ein analytisches Modell zur Abschätzung des effektiven Verteilungskoeffizienten entwickelt und gute Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen beim Czochralski-Verfahren erzielt. Grundlage dieses Modells ist die Betrachtung eines Kontrollvolumens an der Phasengrenze in Abbildung 2.7. Das Modell liefert einen Zusam-

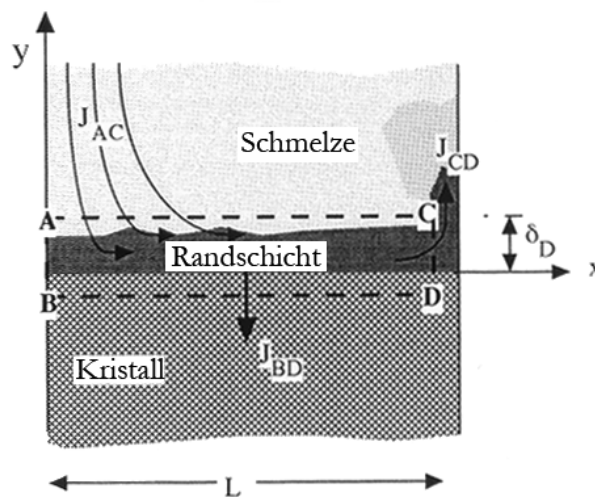


Abbildung 2.7.: Kontrollvolumen

menhang zwischen dem effektiven Verteilungskoeffizienten k_{eff} , dem Gleichgewichtsverteilungskoeffizienten k_0 , den Abmessungen δ und L des Kontrollvolumens sowie der tangentialen Komponente u_{δ_D} der Strömungsgeschwindigkeit am Ende der Konzentrationsgrenzschicht (Punkt C in Abbildung 2.7). Durch die Betrachtung von Komponentestrom-

sowie Massestrombilanzen auf dem Rand des Kontrollvolumens und zusätzlichen Annahmen über den Konzentrationsverlauf und den Verlauf der tangentialen Geschwindigkeitskomponente entlang der Grenzfläche CD ergibt sich der folgende Zusammenhang:

$$k_{eff} = \frac{1 + \xi}{1 + \xi/k_0}; \xi = a \frac{u_{\delta_D}}{v_G} \frac{\delta_D}{L} \quad (2.42)$$

Der Koeffizient a ist dabei von dem gewählten Ansatz auf dem Rand CD abhängig. Bei angenommenem linearen Verlauf für die Konzentration und Geschwindigkeitskomponenten ergibt sich für a der Wert $a = \frac{1}{3}$, wenn eine axialsymmetrische Anordnung betrachtet wird.

Das beschriebene Modell wurde für Bedingungen unter Schwerelosigkeit erweitert. Zur Erzielung diffusiver Transportbedingungen ohne konvektive Interferenzen muss der effektive Verteilungskoeffizient $k_{eff} \geq 0.95$ sein, d.h. die Strömungsgeschwindigkeit u_{δ_D} darf einen vorgegebenen Grenzwert

$$u_{\delta_D, max} = 0.05 \frac{v_G^2}{L} D \frac{k_0}{0.95 - k_0} \quad (2.43)$$

nicht überschreiten. Die maximal zulässige Strömungsgeschwindigkeit $V_{\infty, max}$ im Volumen der Schmelze ist gegeben durch:

$$V_{\infty, max} = 0.011 (1 + Sc) \frac{v_G^2 L}{D} \frac{k_0}{0.95 - k_0}. \quad (2.44)$$

Zwischen der Strömungsgeschwindigkeit im Volumen der Schmelze V_{∞} und u_{δ_D} gilt folgende Beziehung:

$$u_{\delta_D} = V_{\infty} \left[1 - \exp \left(\frac{-4.6}{Sc} \right) \right]. \quad (2.45)$$

Der effektive Verteilungskoeffizient lässt sich dann nach folgender Gleichung in Abhängigkeit von der Wachstumsgeschwindigkeit v_G und u_{δ_D} berechnen:

$$k_{eff} = \frac{1 + \frac{u_{\delta_D}}{v_G^2 L/D}}{1 + \frac{1}{k_0} \frac{u_{\delta_D}}{v_G^2 L/D}}. \quad (2.46)$$

2.2.3. Radiale Segregation

Ursachen der radialen Segregation im Kristall sind in erster Linie ortsabhängige effektive Verteilungskoeffizienten und die Durchbiegung der Phasengrenze aufgrund radialer Temperaturgradienten. Diese Ortsabhängigkeit resultiert aus dem direkten Einfluss der Konvektion auf die Impuls- δ_v und die Konzentrationsgrenschichtdicke δ_D . Radiale Konzentrationsunterschiede können ebenfalls durch unterschiedlich laterale Wachstumsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit vom Grad der Facettierung entstehen.

Für den diffusiven Stofftransport steigt der maximale radiale Konzentrationsunterschied

ΔC linear mit der Krümmung der Phasengrenze ΔZ und kann nach [CS79], [CBRS81] wie folgt berechnet werden:

$$\Delta C = \frac{v_G}{D} (1 - k_0) C_0 \Delta Z. \quad (2.47)$$

Die ermittelte Beziehung ist auf den Bereich kleiner Züchtungsgeschwindigkeiten beschränkt.

Für den Fall der kompletten Durchmischung steigt die maximale radiale Segregation mit zunehmender Züchtungszeit an. In [Gar94] wird dafür folgende Beziehung angegeben:

$$\Delta C = k_0 (1 - k_0) C_0 (1 - g)^{k_0-2} \Delta Z / L. \quad (2.48)$$

Wird Konvektion in der Schmelze berücksichtigt, so erhält man den Konzentrationsunterschied bei partieller Durchmischung nach einer von [DGCF93] hergeleiteten Beziehung:

$$\Delta C = (\bar{C}_L - C_0) (\bar{\Delta}_m^{-1} - \bar{\Delta}_M^{-1}). \quad (2.49)$$

Diese Beziehung geht von einer flachen Phasengrenze aus. Die Segregation ist allein durch die Variation (m – Minimum, M – Maximum) des konvektio-diffusiven Parameters $\bar{\Delta}_{m,M}$ bzw. der Konzentrationsgrenzschichtdicke δ_D bestimmt. Eine Abnahme der Grenzschichtdicke führt zu erhöhter Segregation.

In [Gar93], [Gar94] stellte man mit Hilfe der numerischen Simulation für das Bridgman-Verfahren die Abhängigkeit von ΔC durch das Produkt aus der Grashof- und der Schmidtzahl $GrSc$ dar. Für den rein diffusiven Fall ergibt sich ein linearer Anstieg der Segregation mit $GrSc$ und für das konvektive Regime eine Reduzierung um $GrSc^{-2/9}$.

Ein homogener radialer Konzentrationsverlauf ist dementsprechend nur bei einer flachen Phasengrenze unter rein diffusiven oder konvektiven Bedingungen, unter Ausschluss der Facettenbildung, möglich.

2.2.4. Mikrosegregation

Ursache von Konzentrationsunterschieden von Dotierstoffen und Verunreinigungen im mikroskopischen Bereich ($\ll 100\mu m$) sind zeitliche Fluktuationen der Wachstumsgeschwindigkeit $v_G(t)$ und die Zeitabhängigkeit der den Stofftransport beeinflussenden physikalischen Größen $\vec{V}(t), T(t), C(t)$. Diese Ursachen führen zu Streifungen 1. Art, während Streifungen 2. Art wachstumskinetisch bedingt sind. Letztere werden in dieser Arbeit nicht behandelt.

Berücksichtigt man konvektiv bedingte Schwankungen der Wachstumsgeschwindigkeit, dann ergibt sich aus der konvektiven Diffusionsgleichung (2.18) durch Einführung einer effektiven Wachstumsgeschwindigkeit v_G^{eff} :

$$\frac{\partial C}{\partial t} - v_G^{eff} \frac{\partial C}{\partial Z} = D \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2}. \quad (2.50)$$

Mit Hilfe eines quasistationären Modells nach Favier [Gar94] können mit Hilfe der diffusiven Randschicht Streifungen 1. Art quantitativ abgeschätzt werden. Die effektive Wachstumsgeschwindigkeit setzt sich durch Einführung einer Modulation $m(t)$ und der mittleren Wachstumsgeschwindigkeit \bar{v}_G wie folgt zusammen:

$$v_G^{eff}(t) = \bar{v}_G [1 + m(t)]. \quad (2.51)$$

Ausgehend von der zeitlich variierenden effektiven Wachstumsgeschwindigkeit aus Gleichung (2.51) und dem zeitabhängigen konvektio-diffusiven Parameter $\bar{\Delta}(t)$,

$$\bar{\Delta}(t) = \frac{\delta_D(t) v_G^{eff}(t)}{D}, \quad (2.52)$$

kann unter der Annahme geringer Schwankungen $m(t)$ der Wachstumsgeschwindigkeit die folgende Gleichung formuliert werden,

$$\bar{\Delta}(t) = \bar{\bar{\Delta}} \frac{1 + m(t)}{1 + m(t) \bar{\bar{\Delta}}}, \quad (2.53)$$

wobei $\bar{\bar{\Delta}}$ den Mittelwert von $\bar{\Delta}(t)$ repräsentiert.

Unter der Berücksichtigung dass $\Delta = 1 - \exp(v_G \cdot \delta_D / D)$ gilt, folgt aus Gleichung (2.53) eingesetzt in Gleichung (2.28) und der Beziehung für den Konzentrationsverlauf im Kristall (Gleichung (2.27)):

$$\frac{\Delta C}{C} = \frac{\Delta v_G^{eff}}{\bar{v}_G} \cdot \frac{(1 - k_0) \bar{\bar{\Delta}} (1 - \bar{\bar{\Delta}})}{1 - (1 - k_0) \bar{\bar{\Delta}}}. \quad (2.54)$$

2.2.5. Ausscheidungen

Bei den meisten Züchtungsverfahren erfolgt die Kristallisation in einer Umgebung hoher Temperaturen. Die Löslichkeit von Dotierstoffen oder Verunreinigungen sind bei hohen Temperaturen meist größer als bei niedrigen Temperaturen. Während der Abkühlung der Kristalle von der Kristallisationstemperatur auf Umgebungstemperatur kann es deshalb zur Übersättigung von Komponenten und zur Ausscheidung einer zweiten Phase entsprechend dem Zustandsdiagramm kommen. Des Weiteren können beim Abkühlen Mischungslücken sowie eutektoide oder peritektische Reaktionen in der festen Phase zur Übersättigung und Ausscheidung einer zweiten Phase innerhalb der Kristallphase führen.

Soweit Ausscheidungen auf unbeabsichtigte Verunreinigungen zurückzuführen sind, sollte entsprechend reineres Ausgangsmaterial eingesetzt oder der Zutritt der Verunreinigungen während des Züchtungsprozesses vermieden werden. Bei gängigen Züchtungsverfahren kann der Tiegel eine unvermeidbare Quelle von Verunreinigungen sein. So ist man beispielsweise bei der Züchtung von Silizium nach dem EFG-Verfahren auf Tiegel und Formgeber aus Graphit angewiesen, wodurch ein gewisser Kohlenstoffgehalt in der Silizi-

umschmelze und im Kristall verursacht wird. Bei der nachfolgenden Abkühlung kann es dann durch Ausscheidungsvorgänge zur Bildung von Defekten kommen.

Ausscheidungen einer fremden Phase können schließlich nicht nur nach dem Wachstum des Kristalls, sondern auch während der Kristallisation entstehen. Besitzen die Komponenten, die in den Kristall eingebaut werden, einen Verteilungskoeffizienten $k_0 \neq 1$, dann kommt es zu einer Konzentrationsverschiebung vor der Phasengrenze. Eine solche Verschiebung kann dazu führen, dass die Zusammensetzung eines Eutektikums oder Peritektikums im Zustandsdiagramm erreicht wird und sich dann zugleich mit der gewünschten Kristallphase noch eine andere Phase ausscheidet. Ebenfalls können fremdphasige Teilchen, die sich durch Übersättigung der Schmelze ausgeschieden haben, während des Kristallwachstums mit in den Kristall eingeschlossen werden.

2.3. Formgebende Kristallisation

2.3.1. Meniskusformbeeinflussende Faktoren

Die in diesem Abschnitt aufgeführten Betrachtungen lehnen sich an die Ausführungen von Tatarchenko in [Hur94] an. Die Form (das Profil) eines wachsenden Kristalls wird beim Ziehen aus der Schmelze im Wesentlichen von der Form des Schmelzmeniskus bestimmt. Sie ist durch die einwirkenden hydrostatischen- und Kapillarkräfte auf den Meniskus bestimmt und kann durch die Gleichung von LAPLACE beschrieben werden. Beim Profiliziehen ist der Meniskus meistens zwischen einem festen Formgeber und dem Kristall aufgespannt und erhält damit seine Stabilität.

Die Ausbildung der Meniskusform hängt stark von der Benetzbarkeit des Formgebers durch die Schmelze ab. Sie ist gegeben durch die Oberflächenspannung σ_S (spezifische freie Oberflächenenergie) des Formgebermaterials, der Oberflächenspannung σ_L der Schmelze und der Grenzflächenspannung σ_{SL} zwischen Formgeber und Schmelze. Sofern $\sigma_S - \sigma_{SL} > 0$ bzw. der Randwinkel $\Theta < 90^\circ$ spricht man von einem benetzenden Regime, die Schmelzoberfläche ist zur Berührungsstelle hin von außen betrachtet konkav, Abbildung 2.8 a. Ist $\sigma_S - \sigma_{SL} < 0$ bzw. $\Theta > 90^\circ$, liegt eine konvexe Form der Schmelzoberfläche vor, Abbildung 2.8 b. Bei der Kristallisation von Silizium nach dem EFG-Verfahren kommen Formgeber aus Graphit ($\Theta = 30^\circ$) zum Einsatz. In diesem Fall liegt ein benetzendes Regime vor.

Berücksichtigt man die dynamischen Vorgänge in der Schmelze, dann ist die Form des Meniskus im Weiteren bestimmt durch die Trägheitskräfte in Verbindung mit der Schmelzströmung, den Kapillarkräften und der Gravitationsbeschleunigung. Dann muss zur Berechnung der Schmelzmeniskusform, neben der Gleichung von LAPLACE, die Navier-Stokes Gleichung mit einbezogen werden.

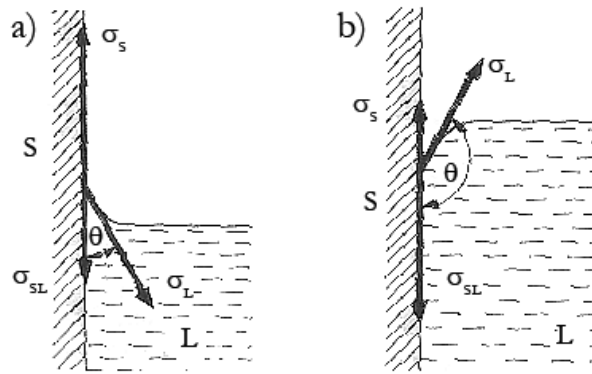


Abbildung 2.8.: Randwinkel einer Schmelze an einem Festkörper (Formgeber) [WB88]:
a) benetzendes Regime; b) nicht benetzendes Regime

2.3.2. Gleichung zur Beschreibung der Meniskusoberfläche

Die Gleichgewichtsform der freien Schmelzmeniskusoberfläche ist durch die LAPLACE-Gleichung [LL71] gegeben:

$$\frac{\sigma}{R_1(M)} + \frac{\sigma}{R_2(M)} + \rho_L g w = K. \quad (2.55)$$

$R_1(M)$ und $R_2(M)$ beschreiben die Hauptradien des geometrischen Verlaufs der Schmelzoberfläche am Punkt M der freien Schmelzoberfläche. Die w -Achse verläuft vertikal nach oben gerichtet. Die Konstante K hängt vom Ursprungspunkt der w -Koordinate ab und ist gleich dem Druck p der Schmelze in der Ebene $w = 0$. Fällt der Ursprung der w -Koordinate mit der freien Oberfläche zusammen, wird $K = 0$.

Unter Einführung einer Axialsymmetrie, Ziehen eines kreisförmigen zylindrisch geformten Kristalls, vereinfacht sich die Bestimmung der Formkurve des Schmelzmeniskus auf den Radius r zu $w = f(r^*)$. Die freie Schmelzoberfläche erhält man jetzt durch Rotation dieser Kurve um die w -Achse. Anschließend führt man die Kapillarkonstante a ein und überführt das Problem in dimensionslose Koordinaten und Parameter mit:

$$(2\sigma/\rho_L g)^{1/2} = a, \quad \frac{w}{a} = z, \quad \frac{r^*}{a} = r, \quad \frac{pa}{2\sigma} = d. \quad (2.56)$$

Der Kristalldurchmesser ist durch d gegeben. Dieser Ansatz ermöglicht die Berechnung für jegliches Stoffsystem und für jede Größenordnung der Schwerkraft. Gleichung (2.55) nimmt dann folgende Form an:

$$\ddot{z}r + \dot{z}(1 + \dot{z}^2) \pm 2(d - z)(1 + \dot{z}^2)^{\frac{3}{2}}r = 0. \quad (2.57)$$

\dot{z} steht für die 1. und \ddot{z} für die 2. Ableitung.

2.3.3. Wachstumswinkel

Der Winkel ϕ_0 , siehe Abbildung 2.9, ist definiert durch die Tangente an der Meniskusoberfläche und die Verlängerung der Kristalloberfläche durch den Tripelpunkt (Schmelze-Kristall-Gas). Im Folgenden soll dieser Winkel als Wachstumswinkel bezeichnet werden.

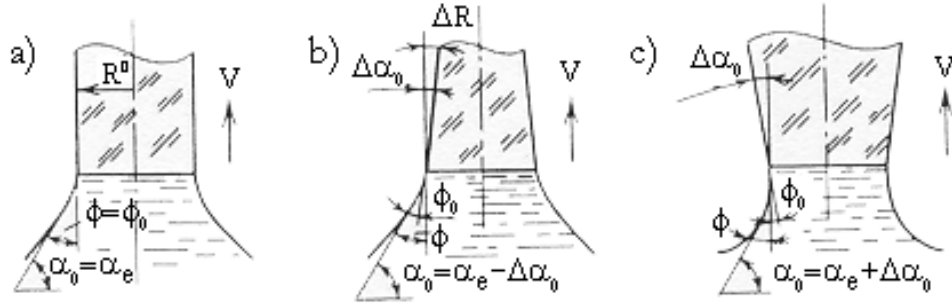


Abbildung 2.9.: Meniskusform beim Profilziehen [Hur94]:

Züchtung von Kristallen mit a) konstantem Querschnitt, $\alpha_0 = \alpha_e$; b) zunehmendem Querschnitt, $\alpha_0 < \alpha_e$; c) abnehmendem Querschnitt, $\alpha_0 > \alpha_e$

Eine mathematische Formulierung des Wachstumswinkel für das thermodynamische Gleichgewicht am Tripelpunkt wurde zuerst von [Vor63] gefunden:

$$\phi_0 = \arccos \left[(\sigma_{LG}^2 + \sigma_{SG}^2 - \sigma_{SL}^2) / 2\sigma_{LG}\sigma_{SG} \right]. \quad (2.58)$$

σ_{LG} , σ_{SG} und σ_{SL} bezeichnen die freien Grenzflächenenergien an den Grenzflächen flüssig-gasförmig, fest-gasförmig, fest-flüssig. Für den anisotropen Fall wurde in [BFGH74] zusätzlich ein Korrekturfaktor eingeführt, der die Ableitung der Grenzflächenenergie mit beinhaltet. Für den isotropen Fall wird der Korrekturfaktor gleich Null.

Unter der Annahme eines konstanten Wachstumswinkels kann eine Gleichung für die Veränderung der Kristalldimension R aus Abbildung 2.9 angegeben werden. Der Vektor \vec{R} , der in der Abbildungsebene liegt, repräsentiert den Radius eines zylinderförmigen Kristalls. Bei einem Band entspricht der Radius der halben Dicke. Der Winkel α_0 ist durch die Tangente am Tripelpunkt entlang des Meniskus und der Horizontalen, und der Winkel ϕ durch die Vertikale, begrenzt (der Kristallisationsprozess erfolgt vertikal). Ist die Summe der Winkel α_0 und ϕ gleich $\Pi/2$, kann ein Kristall konstanten Querschnitts R^0 , Abbildung 2.9 a, gezogen werden. In diesem Fall ist der Winkel ϕ gleich dem Wachstumswinkel ϕ_0 . Definiert man zusätzlich einen Winkel α_e mit $\alpha_e = \Pi/2 - \phi_0$ und ist der Winkel $\alpha_0 \neq \alpha_e$, kann die Veränderung der Kristalldimension R , Abbildung 2.9 b, c, durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$\frac{\partial R}{\partial t} = v_C \tan(\alpha - \alpha_0) = -v_C \tan(\Delta\alpha_0). \quad (2.59)$$

v_C ist die Kristallisationsrate. Die Veränderung der Kristalldimension entspricht zu

jedem Zeitpunkt der Winkeldifferenz $\Delta\alpha_0$, und die Kristallisationsrate v_C ist gleich der Differenz zwischen Ziehrate v und der Verschiebung der Phasengrenze dh/dt :

$$v_C = v - dh/dt. \quad (2.60)$$

2.3.4. Verschiebung der Kristallisationsfront

Die Wärmebilanz an der Phasengrenze ist gegeben durch:

$$-\lambda_S G_S(h) + \lambda_L G_L(h) = \zeta v_c. \quad (2.61)$$

λ_S , λ_L bezeichnen die Wärmeleitfähigkeit im Kristall und in der Schmelze und analog $G_S(h)$, $G_L(h)$ die Temperaturgradienten im Kristall und in der Schmelze an der Kristallisationsfront. h bezeichnet die Koordinate der Kristallisationsfront und ζ die latente Wärme. Damit ergibt sich für die Verschiebung der Kristallisationsfront dh/dt unter Berücksichtigung der Gleichungen (2.60) und (2.61):

$$\frac{dh}{dt} = v - \zeta^{-1} (\lambda_L G_L - \lambda_S G_S). \quad (2.62)$$

2.3.5. Einfluss der Konvektion

Für die Kristallisation ist ein Temperaturgradient in der Schmelze erforderlich. Temperaturgradienten haben die Entstehung von Auftriebskonvektion bedingt durch die Schwerkraft, und Marangonikonvektion, bedingt durch Gradienten der Oberflächenspannung, zur Folge. Das Verhältnis der beiden Konvektionsmechanismen kann durch das Verhältnis aus der Rayleighzahl $Ra = GrPr$ und der Marangonizahl Ma (Abschnitt 2.1.1.2) charakterisiert werden. Für kleine charakteristische Abmessungen des Systems überwiegen die Kapillarkräfte. In [SS79] konnte experimentell die Ausbreitungszone der Marangonikonvektion bestimmt werden. Die charakteristische Ausbreitungszone betrug in etwa $L=5$ mm, dass entspricht bei den formgebenden Verfahren der Größenordnung üblicher Menisken.

Die Form des Meniskus wird durch die Konvektion beeinflusst. In [TB79] konnte gezeigt werden, daß die Meniskusform unter Ausschluß der Auftriebskonvektion unter Mikrogravitationsbedingungen verändert ist. Ebenfalls führt das Auftreten von Konvektion zu veränderten Wärmeableitungsbedingungen im Meniskusbereich. Bei üblicherweise hohen Temperaturgradienten an der Kristallisationsfront kann die Wärme besser abtransportiert werden als nur durch Diffusion. Die Größenordnung dieser Transportrate kann über die Randbedingung an der freien Meniskusoberfläche abgeschätzt werden:

$$\eta \frac{dv}{dr} = - \left(\frac{d\sigma_{LG}}{dT} \right) gradT. \quad (2.63)$$

Daraus folgt

$$v \approx \frac{d\sigma_{LG}}{dT} \frac{R\Delta T}{\eta h}, \quad (2.64)$$

mit R dem Kristallradius und h der Meniskushöhe. Die Marangonzahl beschreibt das Verhältnis des Wärmetransports durch Konvektion mit der Rate v zum Transport durch Diffusion. Mit steigendem Kristallquerschnitt R und sinkender Meniskushöhe h steigt auch der Wärmetransport durch Konvektion.

2.3.6. Segregation

In diesem Abschnitt soll ein Modell zum Stofftransport zur Bestimmung des effektiven Verteilungskoeffizienten k_{eff} in Abhängigkeit der Kapillarparameter vorgestellt werden [BT83]. Die Anwendung des BPS-Modells [BPS53] zur Bestimmung des effektiven Verteilungskoeffizienten erfordert die Kenntnis der Konzentrationsgrenzschichtdicke δ_D . Für den Fall, dass die Ausdehnung der Grenzschicht der Meniskushöhe und der Höhe des Kapillarspaltes entspricht, ist für jede Verunreinigung $k_{eff} = 1$.

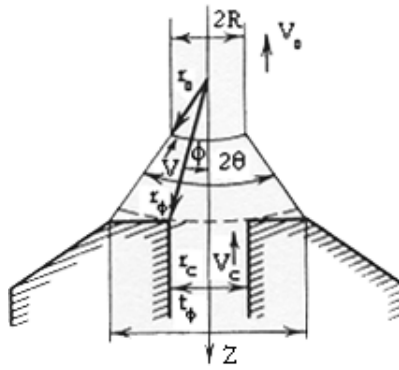


Abbildung 2.10.: Die den effektiven Verteilungskoeffizient beeinflussenden Größen [Hur94]

Abbildung 2.10 zeigt schematisch die Einflussgrößen beim Bandziehverfahren. Unter der Annahme, dass im Schmelzmeniskus und im Kapillarspalt keine Durchmischung der Schmelze erfolgt und die komplette Durchmischung auf das Schmelzgebiet im Tiegel begrenzt ist, kann für einen stationären Prozess der Stofftransport durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$D \left(\frac{d^2 C}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dC}{dr} \right) = -v \frac{dC}{dr}. \quad (2.65)$$

An der Kristallisationsfront gilt folgende Randbedingung:

$$-D \frac{dC}{dr} \bigg|_{r=r_0} = v_0 (1 - k_0) C(r_0). \quad (2.66)$$

C ist definiert als die Verunreinigungskonzentration, D der Diffusionskoeffizient und k_0 der Gleichgewichtsverteilungskoeffizient der Verunreinigung.

In Polarkoordinaten kann die Verteilung der Schmelzflussrate im Meniskus durch $v(r) = v_0 r_0 / r$ angegeben werden. Gleichung (2.65) wird dann in folgende Form:

$$\frac{d^2 C}{dr^2} + \frac{1}{r} \left(1 + \frac{v_0 r_0}{D} \right) \frac{dC}{dr} = 0 \quad (2.67)$$

$$D \frac{d^2 C}{dZ^2} = -v_c \frac{dC}{dZ} \quad (2.68)$$

mit den Randbedingungen:

$$C \rightarrow C_\infty, Z \rightarrow \infty \quad (2.69)$$

überführt. Es wird angenommen, dass die Konzentration im Bulk der Schmelze C_∞ während des Kristallisationsprozesses konstant ist. Der effektive Verteilungskoeffizient k_{eff} der Verunreinigung in Abhängigkeit von den Kristallisationsbedingungen (v_0 und $2R$), den Geometriefaktoren des Formgebers (t_ϕ , r_c , θ) und den Stoffdaten (D und k_0) ergibt sich demnach zu:

$$k_{eff} = \frac{k_0}{k_0 [1 + (\theta r_c / \phi t_\phi - 1) \cos \phi] + (1 - k_0) (1 - \cos \phi) (2R / t_\phi)^{v_0 R / D \sin \theta}}. \quad (2.70)$$

Für den Fall, dass die Breite des Kapillarspalts $r_c = t_\phi$ ist, reduziert sich Gleichung (2.70) zu:

$$k_{eff} = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) (1 - \cos \phi) (2R / t_\phi)^{v_0 R / D \sin \theta}}. \quad (2.71)$$

In [Kal78] wurde mit Hilfe der Massenspektrometrie der Gehalt der Verunreinigung Al in bandgezogenem Si bestimmt. Die Werte zeigen, dass k_{eff} deutlich unter eins liegt, damit besitzt die Konvektion im Schmelzmeniskus einen deutlichen Anteil am Stofftransport.

3. Beeinflussung der Schmelzkonvektion

3.1. Einleitung

Der makroskopische Wärme- und Stofftransport in der Schmelze spielt eine zentrale Rolle, da durch ihn im Wesentlichen die Kristalleigenschaften bestimmt werden. Eine Verbesserung der Kristalleigenschaften besteht in der gezielten Beeinflussung der Schmelzkonvektion. Ausgehend von der Navier-Stokes Gleichung (2.5) kann durch Variation des Temperaturfeldes sowie der Gravitationskonstante die Struktur der Schmelzströmung und das Geschwindigkeitsfeld in der Schmelze beeinflusst werden. Eine Möglichkeit der Variation der Schwerkraft besteht in der Durchführung von Experimenten unter Schwerelosigkeit. Durch Anlegen zusätzlicher Volumenkräfte, bspw. durch die Anwendung externer Magnetfelder, stehen zusätzlich Werkzeuge zur Optimierung von Kristallisationsprozessen bereit. Die Möglichkeiten zur Kontrolle und zur Beeinflussung der Schmelzkonvektion sind schematisch in Abbildung 3.1 zusammengefasst. In den folgenden Abschnitten werden die Möglichkeiten der Beeinflussung der Schmelzkonvektion durch das Temperaturfeld, Magnetfeld und der Züchtung unter Schwerelosigkeit diskutiert.

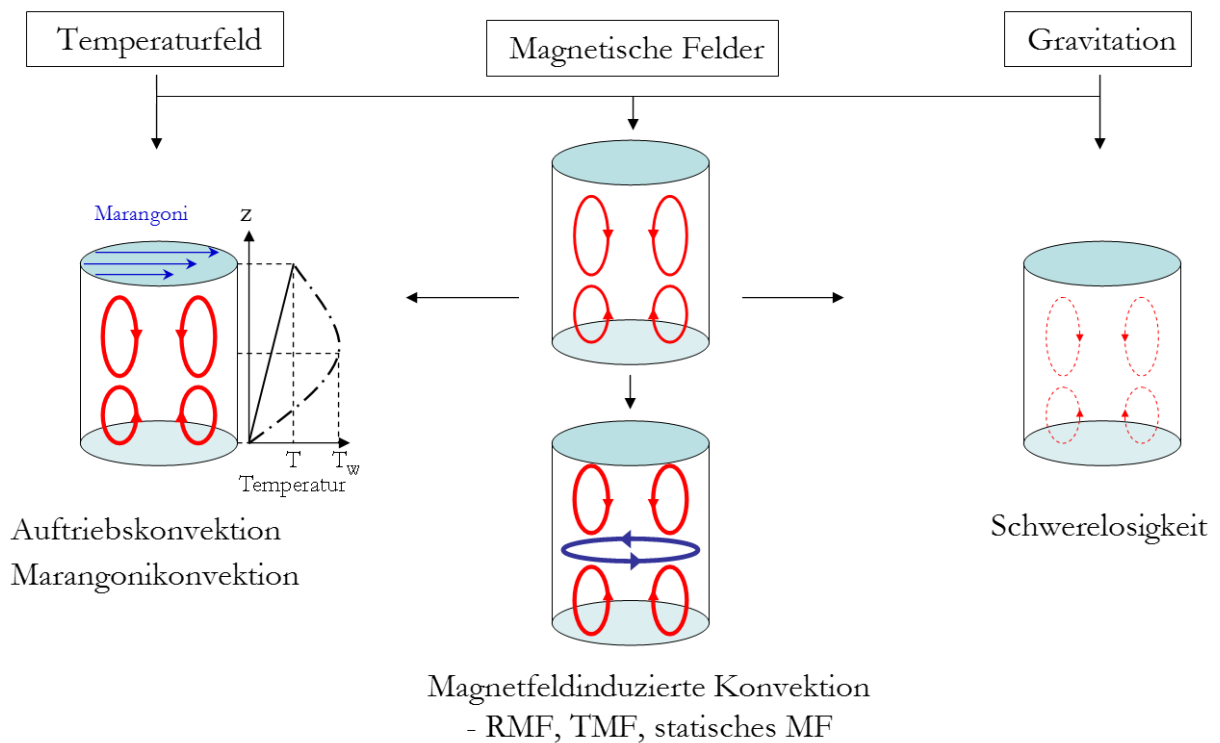


Abbildung 3.1.: Möglichkeiten zur direkten Beeinflussung der Schmelzkonvektion

3.2. Temperaturfeld

3.2.1. Temperaturfeld ohne Konvektion

[CB83] haben den Einfluss der Konvektion auf das Temperaturfeld beim vertikalen Bridgman-Verfahren untersucht. Bis zu einer Rayleighzahl von $Ra = 1 \times 10^3 - 1 \times 10^4$ bleibt das Temperaturfeld von der Konvektion unbeeinflusst, d.h. für Halbleiterschmelzen mit typischer Prandtlzahl von $Pr = 1 \times 10^{-2}$ ist nur mit leichten Veränderungen des Temperaturfeldes aufgrund der Konvektion zu rechnen.

Für die Auswahl der Temperaturreandbedingungen müssen folgende Punkte berücksichtigt werden:

- Der axiale Temperaturgradient in der Schmelze muss so groß sein, dass konstitutionelle Unterkühlung vermieden wird. Eine Abschätzung liefert das Kriterium von Tiller [TJRC53]:

$$G_L > \frac{mC_{L(0)}(1 - k_0)}{Dk_0}v_G. \quad (3.1)$$

Die Steigung $m = dT/dC_L$ der Liquiduskurve kann aus dem Zustandsdiagramm berechnet werden. Das Auftreten einer konstitutionellen Unterkühlung kann verhindert werden, wenn die Kristallisationsgeschwindigkeit klein und der Temperaturgradient groß gewählt werden.

- Bei der Kristallisation wird latente Wärme ζ freigesetzt. Der Temperaturgradient muss so groß sein, dass diese ohne Unterkühlung der Schmelze oder Veränderung der Phasengrenzform abgeführt werden kann: $G_L\lambda_L \gg v_G\zeta$.

Das Verhältnis der Wärmeleitfähigkeiten von Schmelze zu Kristall beträgt etwa 2.5 [Jor85]. Entspricht der Temperaturgradient in der Schmelze dem im Kristall, kann weniger Wärme über den Kristall abgeführt werden. Ein Teil des Wärmeflusses muss dann seitlich an der Phasengrenze abgeführt werden. Da der Wärmefluss senkrecht zu den Isothermen und damit zur Phasengrenze erfolgt, wird diese konkav durchgebogen. Im Idealfall würde ein zu dem Verhältnis der Wärmeleitfähigkeiten reziprokes Gradientenverhältnis zu einer ebenen Phasengrenze führen. Das zeigt, dass die Durchbiegung der Phasengrenze vom Gradientenverhältnis und nicht von der absoluten Höhe des Gradienten abhängig ist.

[Jun93] hat den Einfluss der Ziehgeschwindigkeit auf die Durchbiegung der Phasengrenze untersucht. Wird die latente Wärme vernachlässigt, so ist die Durchbiegung der Phasengrenze unabhängig von der Wachstumsgeschwindigkeit. Unter Berücksichtigung der latenten Wärme nimmt die Durchbiegung linear mit der Wachstumsgeschwindigkeit zu. Entscheidend ist das Verhältnis der Rate $v_G\zeta$, mit der diese produziert wird, und dem Wärmestrom $G_L\lambda_L$.

3.2.2. Temperaturfeld mit Konvektion

Beim Bridgman-Verfahren wirkt der axiale Temperaturgradient immer stabilisierend. Die Konvektion wird nur durch radiale Temperaturgradienten angetrieben. Die Ursachen für das Auftreten radialer Gradienten sind folgende:

- Liegt an der Ampullenwand ein lineares axiales Temperaturprofil an $\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = 0$, siehe Abbildung 3.1, so entstehen radiale Temperaturgradienten im Inneren der Ampulle nur an axialen Inhomogenitäten der Wärmeleitfähigkeit, z.B. an der Phasengrenze. Bei einer gekrümmten Phasengrenze kann die radiale Temperaturdifferenz ΔT aus dem Produkt des axialen Temperaturgradienten G_L an der Phasengrenze und der Phasengrenzdurchbiegung ΔZ berechnet werden: $\Delta T = G_L \Delta Z$. In diesem Fall sind axiale und radiale Temperaturdifferenz gekoppelt.
- Für nichtlineare Temperaturprofile, siehe Abbildung 3.1, müssen wegen $\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \neq 0$ auch radiale Anteile des Temperaturgradienten existieren. In diesem Fall können der axiale und radiale Temperaturgradient unabhängig voneinander variiert werden.

In [BRS98] wurde numerisch der Einfluss linearer und nichtlinearer Temperaturprofile auf die Schmelzkonvektion und damit auch auf die Verteilung von Dotierstoffen untersucht. Für das nichtlineare Profil erfolgt ein Vorzeichenwechsel des radialen Temperaturgradienten. Das heisst, für $\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} < 0$ ist der radiale Gradient von innen nach außen gerichtet, wobei für $\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} > 0$ sich die Verhältnisse umdrehen. Die Lage des Wendepunktes hat einen erheblichen Einfluss auf die Strömungskonfiguration. Man erhält zwei gegenläufige Konvektionszellen, die durch den Wendepunkt getrennt sind. Für das lineare Profil ändert sich das Vorzeichen nicht, die Konvektion wird nur durch eine Zelle angetrieben. Die radiale Fremdstoffverteilung wird unmittelbar von der Strömungsrichtung an der Phasengrenze bestimmt. Für das nichtlineare Temperaturprofil ist diese von außen nach innen gerichtet, entsprechend findet man im Zentrum eine Anreicherung des Fremdstoffes. Eine Anreicherung in den Randbereichen wurde für das lineare Temperaturprofil beobachtet, da hier die Strömungsrichtung entgegengesetzt ist [SR00].

In realen Züchtungsanordnungen findet an der Phasengrenze ein unstetiger Übergang in der Wärmeleitfähigkeit statt. Deshalb treten trotz linearer Temperaturprofile zusätzlich radiale Gradienten auf. Aus diesem Grund entstehen bei linearen Profilen zusätzlich zwei nach innen gerichtete Konvektionszellen vor der Phasengrenze.

Sobald das Verhältnis aus axialer Temperaturdifferenz ΔT und der maximalen Abweichung ΔT_W des gekrümmten Temperaturprofiles vom linearen Verlauf, siehe Abbildung 3.1, $\Delta T / (2\Delta T_W) < 1$ ist, muss mit dreidimensionalen oder zeitabhängigen Strömungszuständen gerechnet werden [Bau92].

In [Mot90a], [Mot90b] wurde der Einfluss der Phasengrenzdurchbiegung auf die Beiträge zur Strömungsgeschwindigkeit untersucht. Es wurde ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Reynoldszahl $Re = V_{max} R / \nu$ und der Grashofzahl Gr hergestellt, wenn die

treibende Temperaturdifferenz aus dem Produkt des Gradienten an der Phasengrenze G_L und der Phasengrenzdurchbiegung ΔZ berechnet wird und der Radius als charakteristische Länge angenommen wird.

Ein weiterer direkter Einfluss des Temperaturfeldes auf die Schmelzkonvektion findet an freien Schmelzoberflächen statt. Die Marangonikonvektion ist stark von den dort herrschenden Temperaturgradienten abhängig. Bei den formgebenden Kristallisationsverfahren erfolgt die Kristallisation bei hohen Temperaturgradienten entlang des Schmelzmeniskus mit bis zu 100 K/cm. Beim Überschreiten einer kritischen Marangonizahl ist die Marangonikonvektion der dominierende Mechanismus. In [BDT⁺01] wurde numerisch der Einfluss des Temperaturgradienten am Schmelzmeniskus bei der Züchtung von Saphirkristallen nach dem EFG-Verfahren untersucht. Für kleine Temperaturgradienten liegt im Meniskusbereich nur schwache Konvektion vor. Mit Erhöhung des Temperaturgradienten kommt es zur Ausbildung zweier nach innen gerichteter Konvektionszellen, deren Einflussbereich bis in den Kapillarspalt hineinreicht. Durch die daraus resultierende Erhöhung der Konvektionsintensität konnte der Einbau von Mikrobläschen über den Austrag an der freien Schmelzoberfläche deutlich reduziert werden.

3.3. Magnetfelder

3.3.1. Magnetohydrodynamik

In der Kristallzüchtung werden Magnetfelder zur kontaktlosen Strömungskontrolle von elektrisch leitenden Halbleiterschmelzen eingesetzt. Ziel ist es, abhängig von den gewünschten Bedingungen, die Strömung zu dämpfen oder in einen stabilen Zustand zu überführen. Des Weiteren werden induktive Heizsysteme in Kristallisationsanlagen verwendet, die ebenfalls die Strömung beeinflussen.

Die Wirkungsweise eines Magnetfeldes auf ein elektrisch leitendes Fluid wird im Rahmen der Magnetohydrodynamik (MHD) behandelt. Zur Beschreibung der magnetohydrodynamischen Kopplung zwischen dem Geschwindigkeitsfeld und dem Magnetfeld werden neben den hydrodynamischen Grundgleichungen aus Abschnitt 2.1.1 die Grundgleichungen der Elektrodynamik benötigt. Ausgangspunkt sind die Maxwellgleichungen, welche die magnetische Flussdichte \vec{B} , die elektrische Feldstärke \vec{E} , die magnetische Feldstärke \vec{H} , die elektrische Flussdichte \vec{D} und die elektrische Ladungsdichte q sowie die Stromdichte \vec{j} unabhängig von den Materialeigenschaften in Verbindung setzen:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad (3.2)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (3.3)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = q \quad (3.4)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \vec{j} \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}, \quad (3.5)$$

Die elektromagnetische Flussdichte und Feldstärke sind über die Materialgleichungen

$$\vec{H} = \frac{1}{\mu} \vec{B} \quad (3.6)$$

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} \quad (3.7)$$

miteinander verknüpft, wobei μ die magnetische Permeabilität und ϵ die Dielektrizitätskonstante bezeichnet. Bei hinreichend leitfähigen Schmelzen kann die elektrische Ladungsdichte q und die Verschiebungsstromdichte $\frac{\partial \vec{D}}{\partial t}$ vernachlässigt werden [Mor90].

Zur Bestimmung der Stromdichte \vec{j} werden zwei Näherungsstufen betrachtet: Der ersten liegt die Lösung der magnetischen Induktionsgleichung zu Grunde, bei der zweiten Methode werden die Gleichungen für das elektrische Potential gelöst.

3.3.1.1. Magnetische Induktionsgleichung

Die Induktionsgleichung erhält man aus dem Ohmschen Gesetz und den Maxwellgleichungen. Diese Gleichung koppelt das Geschwindigkeitsfeld mit dem magnetischen Feld. Mit Hilfe des Ohmschen Gesetzes lässt sich die Stromdichte definieren:

$$\vec{j} = \sigma \vec{E}. \quad (3.8)$$

σ charakterisiert die elektrische Leitfähigkeit des Mediums. Für das Geschwindigkeitsfeld \vec{V} eines Fluids in einem magnetischen Feld \vec{B} nimmt das Ohmsche Gesetz folgende Form an:

$$\vec{j} = \sigma \left(\vec{E} + \vec{V} \times \vec{B} \right). \quad (3.9)$$

Die Induktionsgleichung erhält man nun aus dem Ohmschen Gesetz und den Maxwellgleichungen:

$$\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} + \left(\vec{V} \cdot \vec{\nabla} \right) \vec{B} = \frac{1}{\mu \sigma} \vec{\nabla}^2 \vec{B} + \left(\vec{B} \cdot \vec{\nabla} \right) \vec{V}. \quad (3.10)$$

Die Stromdichte \vec{j} kann dann mit Hilfe des Amperschen Gesetzes und der Induktionsgleichung berechnet werden:

$$\vec{j} = \frac{1}{\mu} \vec{\nabla} \times \vec{B}. \quad (3.11)$$

Ein extern angelegtes stationäres magnetisches Feld \vec{B}_0 wird entsprechend der Induktionsgleichung durch eine Strömung im Fluid verändert. Das gesamte magnetische Feld \vec{B} lässt sich in einen zeitlich invarianten externen Anteil \vec{B}_0 und einen zeitabhängigen induzierten Anteil \vec{b} zerlegen. Für das externe Feld \vec{B}_0 ergibt sich unter Berücksichtigung

der Maxwellgleichungen folgender Ausdruck:

$$\vec{\nabla}^2 \vec{B}_0 - \mu \sigma \frac{\partial \vec{B}_0}{\partial t} = 0, \quad (3.12)$$

σ definiert den Anteil der elektrischen Leitfähigkeit für die externe magnetische Flussdichte \vec{B}_0 . Man unterscheidet zwei Fälle:

1. Magnetfeld \vec{B}_0 in einem nichtleitenden Medium: Für diesen Fall gilt:

$$\vec{\nabla} \times \vec{B}_0 = 0; \quad \vec{\nabla}^2 \vec{B}_0 = 0. \quad (3.13)$$

Für $\vec{B} = \vec{B}_0 + \vec{b}$ nimmt die Induktionsgleichung folgende Form an:

$$\frac{\partial \vec{b}}{\partial t} + (\vec{V} \cdot \vec{\nabla}) \vec{b} = \frac{1}{\mu \sigma} \vec{\nabla}^2 \vec{b} + \left((\vec{B}_0 + \vec{b}) \cdot \vec{\nabla} \right) \vec{V} - (\vec{V} \cdot \vec{\nabla}) \vec{B}_0 - \frac{\partial \vec{B}_0}{\partial t}. \quad (3.14)$$

Die Stromdichte ist gegeben durch:

$$\vec{j} = \frac{1}{\mu} \vec{\nabla} \times \vec{b}. \quad (3.15)$$

2. Magnetfeld \vec{B}_0 in einem leitenden Medium: Für diesen Fall sind die Gleichungen (3.13) nicht mehr gültig. Unter der Annahme, dass die elektrische Leitfähigkeit des Mediums im externen Magnetfeld \vec{B}_0 der Leitfähigkeit des Mediums, generiert durch die Bewegung des Fluids, entspricht, $\sigma = \sigma$, ergibt sich für die Induktionsgleichung unter Berücksichtigung der Gleichungen (3.10, 3.12):

$$\frac{\partial \vec{b}}{\partial t} + (\vec{V} \cdot \vec{\nabla}) \vec{b} = \frac{1}{\mu \sigma} \vec{\nabla}^2 \vec{b} + \left((\vec{B}_0 + \vec{b}) \cdot \vec{\nabla} \right) \vec{V} - (\vec{V} \cdot \vec{\nabla}) \vec{B}_0. \quad (3.16)$$

Die Stromdichte ist gegeben durch:

$$\vec{j} = \frac{1}{\mu} \vec{\nabla} \times (\vec{B}_0 + \vec{b}). \quad (3.17)$$

3.3.1.2. Elektrisches Potential

Die zweite Näherungsstufe für die Stromdichte besteht in der Lösung der elektrischen Potentialgleichung und der Berechnung der Stromdichte mit Hilfe des Ohmschen Gesetzes. Für das elektrische Feld lässt sich folgender Ausdruck formulieren:

$$\vec{E} = -\vec{\nabla} \varphi - \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}. \quad (3.18)$$

Dabei bezeichnet φ und \vec{A} das elektrische Potential und das magnetische Vektorpotential. Für ein statisches Feld und unter der Annahme dass $\vec{b} \ll \vec{B}_0$ ist, kann das Ohmsche Gesetz,

Gleichung (3.9), folgendermaßen formuliert werden:

$$\vec{j} = \sigma \left(-\vec{\nabla}\varphi + \left(\vec{V} \times \vec{B}_0 \right) \right). \quad (3.19)$$

Die Erhaltungsgleichung für die elektrische Ladung lautet:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{j} = 0. \quad (3.20)$$

Die Gleichung für das elektrische Potential ist gegeben durch:

$$\vec{\nabla}^2 \varphi = \vec{\nabla} \cdot \left(\vec{V} \times \vec{B}_0 \right). \quad (3.21)$$

Bei Kenntnis des induzierten elektrischen Stromes erfolgt die Kopplung der MHD durch Einführung zusätzlicher Quellterme in die Navier-Stokes und Energiegleichung (Abschnitt 2.1.1). In der Navier-Stokes Gleichung fließt die Lorentzkraft als zusätzlicher Quellterm ein,

$$\vec{F} = \vec{j} \times \vec{B}, \quad (3.22)$$

die als Volumenkraft in der Schmelze wirkt und die Massen entsprechend dem 2. Newtonschen Grundgesetz beschleunigt. Der zusätzliche Quellterm für die Energiegleichung ist durch die Joulsche Heizleistungsdichte gegeben:

$$Q = \frac{1}{\sigma} \vec{j} \vec{j} \quad (3.23)$$

3.3.2. Alternierende Magnetfelder

3.3.2.1. Einleitung

Die ersten Anwendungsgebiete von axial alternierenden Magnetfeldern ergeben sich in der Metallurgie, speziell zum Schmelzen und zur Schmelzdurchmischung bei der Stahlherstellung. Der Einsatz alternierender Magnetfelder in der Metallurgie umfasst heute die Kontrolle freier Oberflächen und viele Prozesse beim Stranggießen. In der Kristallzüchtung gewannen alternierende Magnetfelder besonders durch den Einsatz induktiver Heizsysteme ihre Bedeutung. Ein klassisches Anwendungsgebiet alternierender Magnetfelder ist die Züchtung von Halbleiterkristallen nach den Floating-Zone-Verfahren. Dabei wird eine Induktionsspule zur Erzeugung einer Schmelzzone eingesetzt, wobei die Lorentzkraft die Schmelzströmung und die Stabilität der freien Schmelzoberfläche beeinflusst. Die Anwendung alternierender Magnetfelder wurde inzwischen auf die Erstarrung von multikristallinem Silizium für Photovoltaik-Anwendungen übertragen [DEL⁺98]. Auch bei der Züchtung von Siliziumoktagonen nach dem EFG-Verfahren für die Photovoltaik wird induktives Heizen eingesetzt [RMK⁺00].

3.3.2.2. Einfluss alternierender Magnetfelder auf die Schmelzströmung

Dem Anwendungsgebiet axial alternierender Magnetfelder liegen zwei Gebiete zu Grunde:

- Beeinflussung der Schmelzströmung über die Lorentzkraft
- induktives Beheizen

Diesen beiden Anwendungsbereichen liegen in der Regel stark unterschiedliche Frequenzbereiche zugrunde, so dass sie hier thematisch getrennt behandelt werden.

Charakteristisch für die Anwendung alternierender Magnetfelder ist der durch die Wechselwirkung mit der Materie bedingte Abfall des Magnetfeldes und damit der Lorentzkraft in elektrisch leitfähigen Materialien. Befindet sich ein elektrisch leitfähiger Körper in einem alternierenden Magnetfeld, das von einer mit Wechselstrom (Frequenz $f = \frac{\omega}{2\pi}$) durchflossenen Spule erzeugt wird, dann dringt das Magnetfeld in den elektrisch leitfähigen Körper ein. Die zeitliche Änderung des Magnetfeldes und damit des magnetischen Vektorpotentials bewirkt entsprechend Gleichung (3.3.1.2) die Erzeugung von Wirbelströmen. Wenn die Periodendauer $\frac{2\pi}{\omega}$ im Vergleich zur Zeitkonstanten des magnetischen Feldes $\mu\sigma L^2$ klein ist, kann das magnetische Wechselfeld nur begrenzt tief in den leitfähigen Körper eindringen. Das Magnetfeld bleibt auf eine Skinschicht begrenzt, deren Dicke sich zu

$$\delta = \sqrt{\frac{2}{\mu\sigma\omega}} \quad (3.24)$$

ergibt. Bewegt sich die Skintiefe in der Größenordnung der Schmelzabmessungen oder darüber, dann kann die Kopplung des extern angelegten zeitabhängigen Magnetfeldes mit dem elektrisch leitfähigen Medium vernachlässigt werden.

Die Lorentzkraftverteilung $\vec{F} = \vec{j} \times \vec{B}$ in einem axial alternierenden Magnetfeld besitzt rein meridionale Komponenten, da der Stromfluss \vec{j} in rein azimuthale Richtung erfolgt. Das in der Spule erzeugte Magnetfeld besteht in erster Linie aus axialen Komponenten, d.h. die Lorentzkraft ist im größten Teil der Schmelze radial einwärts gerichtet. Durch Beeinflussung der Schmelzströmung über die Lorentzkraft kann zum Beispiel das Temperaturfeld in der Schmelze homogenisiert werden. Ebenfalls ist eine Beeinflussung der Strömungsrichtung möglich. Für diesen Anwendungsbereich werden meist Frequenzen deutlich unter 1 kHz verwendet, um die Lorentzkraft möglichst weit in die Schmelze eindringen zu lassen und die Heizwirkung des Magnetfeldes vernachlässigbar klein zu halten.

3.3.2.3. Induktives Heizen

Das nächste Anwendungsgebiet alternierender Magnetfelder in der Kristallzüchtung ist das induktive Heizen. Die durch das Magnetfeld induzierten Ströme bewirken eine Temperaturerhöhung durch Joulsche Wärme. Der Frequenzbereich 1×10^4 bis 1×10^6 Hz ist für diesen Fall deutlich höher. Für die Züchtung von multikristallinem Silizium nach den EFG-Verfahren liegen die Frequenzen etwa bei 10 KHz [SZKM03]. In diesem Fall

bleibt die Schmelzströmung vom Magnetfeld unbeeinflusst, da die Lorentzkraft kaum in die Schmelze eindringt.

3.3.3. Rotierende Magnetfelder

3.3.3.1. Einleitung

Durch Anwendung rotierender Magnetfelder (RMF) auf elektrisch leitfähige Schmelzen kann die Strömung angeregt oder unterdrückt werden. Ein Vorteil der Anwendung von Magnetfeldern in der Kristallzüchtung liegt darin, dass die induzierte Kraft kontaktlos auf das Fluid übertragen wird. Die mechanische Bewegung von Teilen, die den Kristallisationsprozess stören können, z.B. Vibration, entfallen.

Die Idee, Metalle während der Erstarrung mit Hilfe eines RMF zu rühren, ließ sich Kürth bereits 1917 patentieren. Der Vorschlag solche Felder auch in der Kristallzüchtung einzusetzen, geht jedoch auf Mullin und Hulme [MH58] zurück. Eine Hauptanwendung stellt das Stranggießen von Stahl dar, wo eine gezielte Durchmischung der Schmelze zu einer verbesserten Qualität des Stahls führt.

Die Anzahl der Veröffentlichungen zum Einsatz von Magnetfeldern in der Kristallzüchtung hat seit den 90er Jahren stetig zugenommen. Das zeigt, welches Potential diese Anwendung in Hinblick auf die Optimierung von Kristallisationsprozessen und damit der Kristalleigenschaften besitzt.

In zahlreichen experimentellen [VM01, FFWM99, RM98] und theoretischen Arbeiten [KB98, GG01, GG02, MG99] wurde der Einfluss eines RMF auf die laminare bzw. turbulente Grundströmung an Modellschmelzen in Rayleigh-Benard Konfigurationen untersucht. Ergebnisse zum Einfluss auf den Wärme- und Stofftransport beim vertikalen Bridgman-Verfahren und beim VGF-Verfahren sind in [DB99, DB97, PGW⁺02, LCD⁺04, BPWC04, WMB⁺06, SHFM04, HFM02] aufgeführt. Der Nutzen von rotierenden Feldern zur Abflachung der Phasengrenze beim VGF-Verfahren wurde zum Beispiel in [PGW⁺02, HFM02, LCD⁺04, SHFM04] untersucht. Eine bessere Durchmischung der Schmelze [DB99, BPWC04] durch das RMF führt zu einer homogeneren Dotierstoffverteilung im Kristall und zu einer Verringerung der Intensität von Dotierstoffstreifungen [DB97]. Über die Anwendung von RMF unter Mikrogravitationsbedingungen wird in [CDB94] berichtet.

3.3.3.2. Einfluss eines RMF auf die Schmelzströmung

Die Wirkungsweise eines RMF auf ein elektrisch leitfähiges Fluid ist in Abbildung 3.2 [DB99] dargestellt. Die Magnetfeldlinien rotieren mit der Frequenz ω in der horizontalen Ebene, in der sich ein Schmelzzylinder mit der Höhe H und dem Durchmesser D befindet. Senkrecht zum magnetischen Feld wird ein Strom j induziert, der eine Lorentzkraft F_L zur Folge hat. Die Lorentzkraft versetzt die Schmelze in azimuthale Rotation. Eine primäre azimuthale Strömung wird erzeugt. Die mit der Rotation der Schmelze verbundene Zentrifugalkraft wird durch einen Druckgradienten kompensiert. An festen horizontalen

Begrenzungsflächen verschwindet die Zentrifugalkraft wegen $\vec{V} = 0$. Durch den aufgeprägten Druckgradienten strömt die Schmelze dort radial nach innen, weicht bei Erreichen der Symmetrieachse in axialer Richtung aus und strömt bei Erreichen der horizontalen Mittelebene jeweils wieder nach außen.

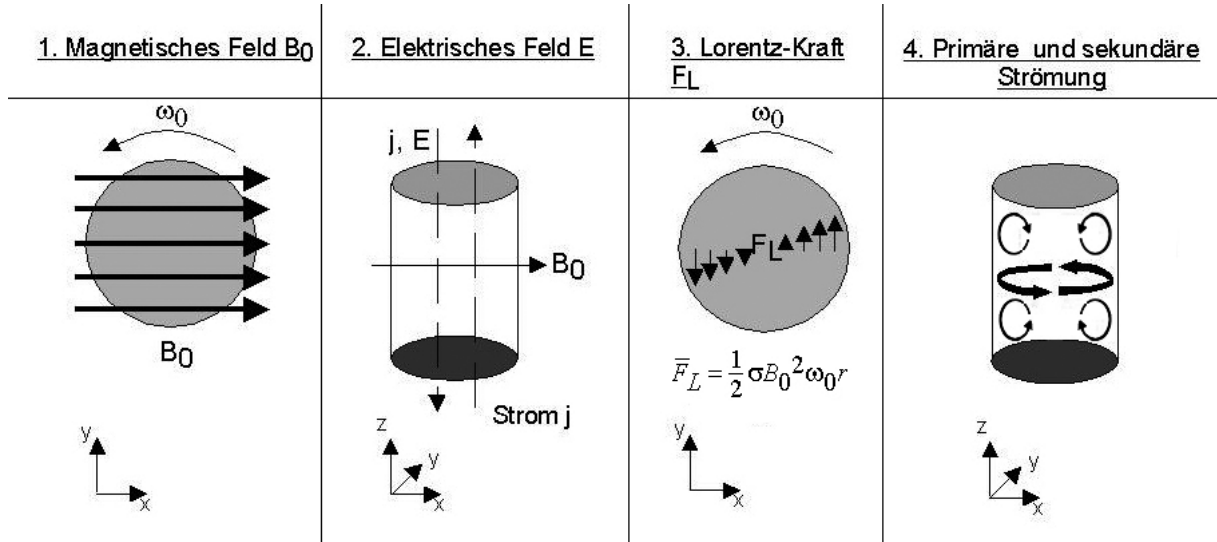


Abbildung 3.2.: Wirkung eines rotierenden Magnetfeldes auf eine elektrisch leitende Schmelze [DB99]

Es entsteht eine sekundäre, meridionale Strömung, wobei die Geschwindigkeit der Sekundärströmung um ca. eine Größenordnung unter der Geschwindigkeit der azimuthalen Primärströmung liegt. Die Stärke der Konvektion, die durch ein rotierendes Magnetfeld erzeugt wird, ist durch die magnetische Taylorzahl Ta_m definiert:

$$Ta_m = \frac{B_0^2 L^4 \omega_0 \sigma \rho}{2\eta^2} \quad (3.25)$$

Sie ist ein charakteristisches Maß für den Einfluss eines RMF und entspricht dem Verhältnis von Lorentzkraft zu Reibungskraft. Die magnetische Taylorzahl ist abhängig von der charakteristischen Länge L und den Magnetfeldparametern B_0 und ω_0 . Der Übergang von stationärer Strömung zu instationärer wird durch die kritische magnetische Taylorzahl $Ta_{m,c}$ beschrieben. Instationäre Strömung ist durch die Entstehung von sogenannten Taylorwirbeln in der Mitte der Zylinderwand charakterisiert [DB99].

3.4. Schwerkraft

Der einfachste Fall, die Auftriebskonvektion zu reduzieren, besteht in der Reduktion der Schwerkraft. Zur Erzielung solcher Bedingungen muß die Kristallisation unter Schwerelosigkeit im Orbit stattfinden. Allerdings sind solche Experimente sehr kostenintensiv. Zudem besteht die Möglichkeit, dass durch zeitliche Veränderung der Richtung und des Betrages der Schwerkraft trotzdem mit Auftriebskonvektion zu rechnen ist [SR99, RSHB98].

Bei der Kristallzüchtung unter Mikrogravitation sind grundlegende Untersuchungen zum Wärme- und Stofftransport in der Schmelze möglich, die auf der Erde von schwerkraftabhängigen Effekten überlagert werden. Im Gegensatz zu konvektionskontrolliertem Transport ist es bei minimierter Auftriebskonvektion möglich, diffusionskontrollierte Bedingungen einzustellen.

4. Numerische Methoden und Werkzeuge

4.1. Einleitung

Die Modellierung industrierelevanter Prozesse ermöglicht es, den Aufbau der Apparatur, die Prozessparameter und die physikalischen Eigenschaften der Materialien schnell und kostengünstig zu ändern. Dieses Kapitel gibt einen Überblick über die verwendeten Programme und Verfahren zur Lösung der Grundgleichungen. Für die numerische Simulation wurden die Programme CrysVUn [Kur98] und FLUENT [Flu05] verwendet. Bezüglich der Diskretisierungsmethode liegt beiden Programmen die Finite-Volumen-Methode zugrunde. Die Arbeitsschritte einer numerischen Berechnung lassen sich folgendermaßen formulieren:

1. Geometriedefinition
2. Diskretisierung des Lösungsgebietes (Netzgenerierung)
3. Diskretisierung der Grundgleichungen
4. Lösung der diskreten Gleichungen (nichtlinear, gekoppelt)
5. Graphische Auswertung

4.2. Diskretisierung

4.2.1. Geometriedefinition

Wenn die zu beschreibende Oberfläche komplex ist, erfolgt die Definition der Geometrie zweckmäßiger Weise mit Hilfe eines CAD-Systems. Die Konstruktion dreidimensionaler komplexer Geometrien in dieser Arbeit, beispielsweise des Schmelzriegels beim EFG-Verfahren, erfolgt mit Hilfe der 3D-CAD Software von SolidWorks [PP06]. Für die Konstruktion in CrysVUn ist bereits ein einfaches CAD-Programm integriert.

4.2.2. Netzgenerierung

Die Diskretisierung des Lösungsgebietes erzeugt ein numerisches Berechnungsgebiet, welches die Punkte zur Berechnung und die Beschreibung der Randbedingungen enthält. Das Gebiet wird dabei in eine finite Anzahl von diskreten Bereichen zerlegt. Die Gesamtheit der Diskretisierungsstellen eines numerischen Verfahrens bezeichnet man als numerisches Netz oder Gitter. Man unterscheidet hinsichtlich des Zusammenhangs der Netzknoten untereinander zwischen strukturierten und unstrukturierten Netzen, siehe Abbildung 4.1.

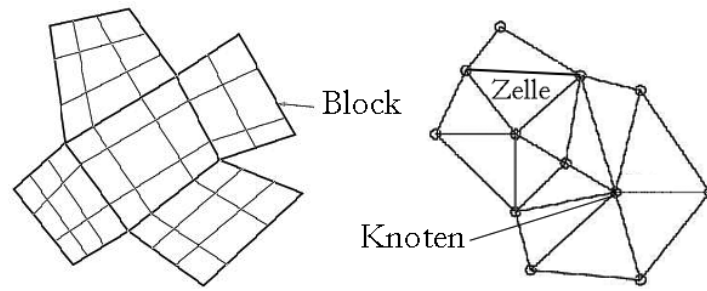


Abbildung 4.1.: Blockstrukturiertes und unstrukturiertes Netz

Bei strukturierten Netzen ist jeder Punkt mittels eines Indextripels i, j, k identifizierbar, d.h. die Punkte können voneinander unabhängigen Netzlinienscharen zugeordnet werden. Die Kreuzungspunkte der Netzlinien sind die Netzpunkte. Die Vorteile der strukturierten Netze liegen darin, dass die Zuordnung zu Netzlinienscharen in einem Computerprogramm ausgenutzt werden kann, indem die Koordinaten oder die auf den Punkten definierten Feldgrößen als mehrdimensionale Felder definiert werden. Dadurch lassen sich effizientere Programme entwickeln.

Bei einem unstrukturierten Netz sind die Punkte mehr oder weniger beliebig im Raum angeordnet. Jeder Punkt ist mit einigen Nachbarpunkten verbunden, so dass die entstehenden Flächenstücke stets Dreiecksform besitzen. Die Vorteile liegen in der großen Flexibilität und Anpassungsfähigkeit an komplizierten Berandungen. Außerdem kann der Abstand der Netzpunkte unabhängig von der Struktur verändert werden, je nach geforderter numerischer Auflösung.

Die Generierung unstrukturierter Netze ist in der Regel aufwendiger als die Generierung strukturierter Netze (außer bei komplexer Berandung). Auch ist der Speicherbedarf höher, da Nachbarschaftsinformationen explizit abgespeichert werden müssen.

Im Simulationsprogramm CrysVUn ist bereits ein Netzgenerator integriert. Mit ihm lassen sich schnell und effizient unstrukturierte Netze generieren und der erforderlichen numerischen Auflösung anpassen. Eine Weiterentwicklung des Programms durch Fainberg [BMF⁺05] (hybrides Modell) ermöglicht die Berechnung auf überlappenden blockstrukturierten und unstrukturierten Netzen. Das blockstrukturierte Netz ist sehr effizient für die Lösung strömungstechnischer Probleme, wogegen die Berechnung der Wärmestrahlung und -leitung auf den unstrukturierten Netzen erfolgt.

Für die Netzgenerierung dreidimensionaler Geometrien steht das Programmpaket ICEM-CFD von ANSYS zur Verfügung. Es ist ein automatisierter Netzgenerator und ermöglicht die Erzeugung verschiedener Netzelemente: hexahedral, tetrahedral, hybride hex/tet-Elemente sowie kartesische Netze. Zusätzlich können Pyramiden und Prismen generiert werden. Tetraeder ermöglichen eine relativ unkomplizierte Vernetzung von nahezu beliebig komplex geformten Geometrien, bedingen aber eine hohe Zellzahl und eine höhere numerische Diffusion. Hexaedernetze sind im Gegensatz dazu nur bei einfacheren Geometrien einsetzbar, kommen mit weniger Zellen aus und haben eine niedrigere numerische

Diffusion. Da die EFG-Tiegelgeometrie relativ komplex ist, werden sowohl Hexaeder- als auch Tetraedergitter verwendet. In den folgenden Abschnitten werden kurz die in ICEM-CFD verwendeten Vernetzungsfunktionen beschrieben, für ausführlichere Beschreibungen siehe [Ans05].

4.2.2.1. Volumen

Für quaderähnliche Volumina wird die Blocking-Methode verwendet. Die Geometrie wird in einzelne Blöcke zerteilt und anschließend wird ein strukturiertes Hexaedergitter erzeugt (siehe Abb. 6.12 a). Für komplexere Volumen erzeugt der Octree-Algorithmus im Volumen ein Tetraedernetz (siehe Abb. 6.12 b). Der Delauny-Algorithmus erzeugt Tetraeder an einem bereits existierenden Oberflächennetz mit einer definierten Ausbreitung ins Volumen.

4.2.2.2. Boundary Layers

Um in Wandnähe die Grenzschicht besser auflösen zu können, werden in Wandnähe feinere Zellen benötigt, die mit der Boundary Layer-Funktion erzeugt werden können. Das Wandnetz wird dabei extrudiert, allerdings nur ein paar Zellschichten dick, mit wählbarer Anfangsschichtdicke und wählbarem Wachstumsfaktor.

4.2.2.3. Grid Interfaces

Grid Interfaces ermöglichen einen nichtkonformen Übergang von zwei aneinandergrenzenden Volumennetzen. „Nichtkonform“ bedeutet, dass die beiden Volumennetze an der Grenze zwischen den beiden Volumen verschieden sein können, so dass sie dort keine gemeinsamen Knoten, Kanten und Zellflächen haben und sich daher die Zellflächen der Zellen auf den beiden Seiten des Grid Interfaces gegenseitig beliebig überlappen können (siehe Abb. 6.12 b).

4.2.2.4. Netzadaption

Mit Hilfe der Netzadaption kann das Netz an die Strömung angepasst werden, d.h. dort wo starke Gradienten der Strömung vorhanden sind, wird dementsprechend die numerische Auflösung vergrößert und verkleinert wo die Strömungsgrößen konstant sind oder sich nur schwach ändern. Damit wird einerseits der Rechenaufwand so gering wie möglich gehalten, andererseits die Genauigkeit erhöht.

4.2.3. Diskretisierung im Raum

Bei der Finiten-Volumen-Methode wird direkt im physikalischen Raum diskretisiert, indem das Integrationsgebiet in finite Volumen oder Zellen unterteilt wird. Die in Kapitel 2 Abschnitt 2.1.1.1 aufgeführten Erhaltungsgleichungen sind alle von der gleichen Form

und können durch eine generelle Differentialgleichung dargestellt werden:

$$\underbrace{\frac{\partial}{\partial t}(\rho\phi)}_{\text{Instationär}} + \underbrace{\vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{V} \phi)}_{\text{Konvektion}} = \underbrace{\vec{\nabla} \cdot (\Gamma_\phi \nabla \phi)}_{\text{Diffusion}} + \underbrace{S_\phi}_{\text{Quelle}}. \quad (4.1)$$

Die Differentialgleichung wird anschließend über diese Volumina unter Annahme geeigneter Ansatzfunktionen integriert. Bei der Integration werden die Volumenintegrale der Divergenz eines Vektorfeldes \vec{f} durch Anwendung des Gaußschen Integralsatzes

$$\int_V \vec{\nabla} \cdot \vec{f} dV = \int_{\partial V} \vec{f} \cdot \vec{n} dA \quad (4.2)$$

in Oberflächenintegrale umgewandelt. Die resultierende integrale Form der allgemeinen Transportgleichung (4.1) ergibt sich demnach zu

$$\underbrace{\int_V \frac{\partial \rho \phi}{\partial t} dV}_{\text{Instationär}} + \underbrace{\oint \rho \phi \vec{V} \cdot d\vec{A}}_{\text{Konvektion}} = \underbrace{\oint \Gamma_\phi \vec{\nabla} \phi \cdot d\vec{A}}_{\text{Diffusion}} + \underbrace{\int_V S_\phi dV}_{\text{Quelle}}. \quad (4.3)$$

\vec{A}_O bezeichnet den Flächenvektor, Γ_ϕ den Diffusionskoeffizienten von ϕ und S_ϕ den Quellterm. Die Integralgleichung entspricht einer Flussbilanz für die Zelle und bildet die Ausgangsbasis für eine Finite-Volumen-Diskretisierung.

Für die finiten Volumina werden die Integrale über die einzelnen Seitenflächen und über das Volumen durch diskrete Werte ersetzt, so dass die Integrale zu Summen werden:

$$\frac{\partial \rho \phi}{\partial t} V + \sum_l^{N_{\text{Flächen}}} \rho_l \vec{V}_l \phi_l \cdot \vec{A}_l = \sum_l^{N_{\text{Flächen}}} \Gamma_\phi \vec{\nabla} \phi_l \cdot \vec{A}_l + S_\phi V. \quad (4.4)$$

$N_{\text{Flächen}}$ bezeichnet die Anzahl der Flächen l die ein KV umschließt. Der tiefgestellte Index l bezieht sich jeweils auf eine Seitenfläche.

Im stationären Fall enthalten die diskretisierten Gleichungen lediglich Werte der gesuchten Strömungsvektoren und Skalare an den Zellflächen der finiten Volumina. Eine Lösung der Gleichungen nach den Werten an Zellflächen ist aber nicht möglich, da die Anzahl der Unbekannten größer als die der Gleichungen ist. Die Werte an den Flächen der finiten Volumina müssen zur Reduzierung der Anzahl der Unbekannten durch die Werte am Zellmittelpunkt ausgedrückt werden. Eine der einfachsten und stabilsten Methoden dafür ist das Upwind-Verfahren (aufstromgewichtete Differenzen) erster Ordnung: Der konvektive Term der Seitenfläche l einer Zelle wird aus den Geschwindigkeiten derjenigen Zelle berechnet, die sich stromauf der Seitenfläche l befindet. Die Diskretisierung hängt damit von der Richtung der Komponente des Geschwindigkeitsvektors normal zur Seitenfläche l ab.

Bei einer Upwind-Diskretisierung zweiter Ordnung werden über die Beziehung

$$\phi_l = \phi + \vec{\nabla} \phi \cdot \vec{r} \quad (4.5)$$

der Gradient und damit auch die Werte der übernächsten Zellen miteinbezogen, was zu einer höheren Genauigkeit führt [FP96]. Dabei ist der Gradient in der Upwind-Nachbarzelle und \vec{r} der Verbindungsvektor vom Mittelpunkt der Upwind-Nachbarzelle zum Mittelpunkt der Zellfläche. Weitere Upwind-Verfahren sind beispielsweise das Power law- und QUICK-Verfahren [Hir88], auf die hier nicht näher eingegangen wird.

4.2.4. Zeitliche Diskretisierung

Für zeitabhängige Berechnungen müssen die Grundgleichungen sowohl räumlich als auch zeitlich diskretisiert werden. Die räumliche Diskretisierung der zeitabhängigen Grundgleichungen ist vergleichbar mit der für den stationären Fall. Die zeitliche Diskretisierung beinhaltet die Integration jeden Termes aus der Differentialgleichung über einen Zeitschritt Δt . Ein allgemeiner Ausdruck für die zeitliche Entwicklung einer Feldgröße ϕ ist gegeben durch

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = F(\phi), \quad (4.6)$$

wobei F jegliche räumliche Diskretisierung beinhaltet. Wenn die zeitliche Ableitung durch das Rückwärts-Differenzen-Verfahren diskretisiert wird, dann ist die zeitliche Diskretisierung 1. Ordnung durch

$$\frac{\phi^{n+1} - \phi^n}{\Delta t} = F(\phi), \quad (4.7)$$

und 2. Ordnung durch

$$\frac{3\phi^{n+1} - 4\phi^n + \phi^{n-1}}{2\Delta t} = F(\phi) \quad (4.8)$$

gegeben. $n+1$ definiert den Wert der Feldgröße ϕ zum nächsten Zeitpunkt $t + \Delta t$, n zum momentanen Zeitpunkt t und $n-1$ zum vorherigen Zeitpunkt $t - \Delta t$.

Eine einfache Approximation der Zeitableitung zum Zeitpunkt t_n mittels der Steigung der Geraden durch die Punkte ϕ^n und ϕ^{n+1} (Vorwärtsdifferenz) ergibt das explizite Euler-Verfahren 1. Ordnung:

$$\frac{\phi^{n+1} - \phi^n}{\Delta t} = F(\phi^n). \quad (4.9)$$

Approximiert man die Zeitableitung zum Zeitpunkt t_{n+1} durch eine Rückwärtsdifferenz 1. Ordnung, so ergibt sich das implizite Euler-Verfahren:

$$\frac{\phi^{n+1} - \phi^n}{\Delta t} = F(\phi^{n+1}). \quad (4.10)$$

Eine explizite Auflösung nach ϕ^{n+1} ist nicht mehr möglich, da alle Variablen der neuen Zeitebene miteinander gekoppelt sind. Für jeden Zeitschritt ist die Lösung eines Gleichungssystems erforderlich. Das implizite Verfahren besitzt im Gegensatz zum expliziten

Verfahren günstigere Stabilitätseigenschaften.

Die Wahl der Zeitschrittweite Δt ist durch die Courant-Friedrichs-Lewy (CFL)-Bedingung begrenzt:

$$C = \frac{\bar{V} \Delta t}{\Delta X} \quad (4.11)$$

Ist die Courantzahl $C > 1$ wird das Verfahren instabil. Die CFL-Bedingung stellt eine Beziehung zwischen der Informations-Ausbreitungsgeschwindigkeit des Algorithmus und der physikalischen Ausbreitungsgeschwindigkeit der Lösungen der Differentialgleichung her.

4.2.5. Randbedingungen

4.2.5.1. Einströmränder

An Einströmrändern müssen normalerweise alle Werte vorgegeben werden. Da die Geschwindigkeiten und die anderen Variablen gegeben sind, können die konvektiven Flüsse berechnet werden.

4.2.5.2. Ausströmränder

Im Gegensatz dazu ist an Ausströmrändern oft nur wenig über die Strömung bekannt. Für Ausströmränder kann statt der Geschwindigkeit der Druck vorgegeben werden. Die Randgeschwindigkeiten werden zunächst geschätzt und danach durch die Druckkorrektur korrigiert. Für diesen Fall hat die Druckkorrekturgleichung an den Rändern Dirichlet-Randbedingungen.

4.2.5.3. Impermeable Wände

Wände sind charakterisiert durch den intensiven Transfer von Impuls und Wärme. An einer impermeablen Wand gilt aufgrund der Viskosität des Fluids die Haftbedingung (no slip). Während konvektive Flüsse an den Wänden gleich Null sind, müssen diffusive Flüsse betrachtet werden. Für skalare Größen, bspw. die Temperatur, können diese gleich Null sein (adiabatische Wände), sie können vorgegeben sein (von Neuman oder Poincare Bedingungen) oder der Wert des Skalars kann festgelegt sein (Dirichlet Bedingungen). Die Behandlung dieser Randbedingungen in CrysVUn kann in [Kur98] nachgelesen werden.

In FLUENT sind standardmäßig entweder nur zeitlich veränderliche oder räumlich veränderliche Randbedingungen implementiert. Abhilfe schafft hier eine UDF¹, deren Quellcode in Abschnitt A.3.1 dargestellt ist. Sie ermöglicht gleichzeitig die Definition zeitlich und räumlich abhängiger Randbedingungen.

¹User Defined Function

4.2.5.4. Symmetriebedingungen

Geometrische Symmetrien werden oft ausgenutzt, um das Lösungsgebiet zu verkleinern und den Berechnungsaufwand zu minimieren. Am Symmetrierand gelten die folgenden Randbedingungen: zum einen ist der Gradient der parallelen Geschwindigkeitskomponente und der aller Skalargrößen senkrecht zum Rand gleich Null, zum anderen ist die normale Geschwindigkeitskomponente gleich Null. Da der Massenfluss durch den Symmetrierand gleich Null ist, ist der konvektive Fluss aller Variablen gleich Null. Für skalare Größen ist der diffusive Fluss ebenfalls gleich Null, da der Gradient normal zum Rand verschwindet. Allerdings sind Symmetriebedingungen bei Strömungsberechnungen kritisch zu betrachten, da häufig eine oft wahrscheinlichere asymmetrische Lösung existiert [Hai00].

4.3. Numerische Lösungsmethode

Die Lösung der Navier-Stokes Gleichungen ist durch das Fehlen einer unabhängigen Gleichung für den Druck, dessen Gradient zu den Impulsgleichungen beiträgt, erschwert. Ein Weg aus dieser Komplikation ist es, ein Druckfeld derart zu konstruieren, dass die Kontinuitätsgleichung durch das Geschwindigkeitsfeld erfüllt ist. In der Literatur sind eine ganze Reihe von Methoden zur Berechnung des Druckfeldes bekannt, die aber alle auf das gleiche Prinzip zurückgeführt werden können [FP96].

In dieser Arbeit wird zur Berechnung des Druckfeldes der SIMPLE-Algorithmus² verwendet. Die Ableitung dieser Methode kann in der Fachliteratur [VM95] nachgeschlagen werden, so dass an dieser Stelle nur das grundlegende Verfahren dargestellt werden soll. Der Algorithmus gehört ebenso wie die verwandten Verfahren (SIMPLEC, SIMPLER oder die PISO-Methode) zu den impliziten Lösungsverfahren, die zur Berechnung stationärer Strömungsprobleme weit verbreitet sind.

Die Berechnung des Druckes p^{n+1} erfolgt derart, dass die Kontinuitätsgleichung zum neuen Zeitpunkt $n + 1$ erfüllt wird. Zunächst wird ein willkürliches Druckfeld p^* angenommen, z.B. $p^* = p^n$. Es folgt die Integration der Impulsgleichungen, wobei p^{n+1} durch p^* ersetzt wird. Das daraus resultierende Geschwindigkeitsfeld \vec{V}^* ist nicht divergenzfrei.

Um Divergenzfreiheit zu erreichen, wird eine Korrektur eingeführt:

$$p^{n+1} = p^* + p' . \quad (4.12)$$

Der Fehler in der Kontinuitätsgleichung lässt sich durch die Größe der rechten Seite b von

$$\nabla \cdot \vec{V}^* = b \quad (4.13)$$

quantifizieren. Die Größe b kann als eine Quell/Senkenbelegung aufgefasst werden, nach der sich die Korrektur des Druckes richten muss. An einer Quelle muss also der Druck

²Semi-Implicit Method for Pressure Linked Equations

reduziert werden, an einer Senke erhöht. Die gewünschten Eigenschaften werden durch die folgende Poisson-Gleichung ausgedrückt:

$$\Delta p' = -b. \quad (4.14)$$

Die Druckkorrektur wird iterativ solange durchgeführt, bis b überall einen gewissen Grenzwert unterschreitet. Die Anzahl der notwendigen Iterationen hängt auch von der Zeitschrittweite Δt ab, da sich das Geschwindigkeitsfeld entsprechend stark verändert. Bei zu großer Zeitschrittweite ist es möglich, dass die Lösung nicht konvergiert.

Die Vorteile des SIMPLE-Algorithmus liegen in seiner Robustheit. Insbesondere bei Verwendung des Upwind-Verfahrens werden selbst auf groben, stark verzerrten Netzen brauchbare Lösungen erzielt. Fehler oder Ungenauigkeiten bei der Formulierung der Randbedingungen führen nicht zur Instabilität des Verfahrens und völligen Unbrauchbarkeit der Lösung, sondern wirken sich oft nur in der Nähe ihrer Entstehung aus [OL95].

4.4. Fehlerarten

Die numerische Simulation beruht auf einer Vielzahl von Annahmen, Vereinfachungen, Näherungen und Hypothesen. Daher sollte immer der mögliche Fehler einer numerischen Simulation im Auge behalten werden. Der Gesamtfehler einer numerischen Simulation setzt sich, wie folgt beschrieben, aus verschiedenen Fehlern zusammen [Jas96].

4.4.1. Rundungsfehler

Die Genauigkeit und der Bereich der Zahlendarstellung in einem Digitalrechner sind aufgrund der internen Zahlendarstellung begrenzt. Dies bedeutet, dass bei jeder arithmetischen Operation auf- oder abgerundet werden muss. Dabei entsteht der Rundungsfehler. In der numerischen Strömungsmechanik reicht einfache Genauigkeit (32 Bit) meistens nicht aus, sondern es muss in doppelter Genauigkeit (64 bit) programmiert werden. Es empfiehlt sich in jedem Falle, 64-bit Systeme (Double Precision) den 32-bit Systemen vorzuziehen.

4.4.2. Diskretisierungsfehler

Diskretisierungsfehler sind Fehler, die durch die Diskretisierung der partiellen Differentialgleichungen entstehen. Die exakte Lösung der diskretisierten Gleichungen entspricht nicht der exakten Lösung der Differentialgleichungen. Bei den in der numerischen Strömungsrechnung meist verwendeten Finite-Volumen-Diskretisierungsverfahren entspricht der Diskretisierungsfehler einer zusätzlichen Diffusion (numerische Diffusion). Gleichzeitig ist dieses Verfahren jedoch konservativ, d.h. dass bei exakter Lösung der diskretisierten Gleichungen keine Verletzung der Massenbilanz erfolgen kann. Nicht überall im Rechengebiet ist die erforderliche Gitterfeinheit gleich hoch, auch die Art und die Form der

verwendeten Gitterzellen geht in den Diskretisierungsfehler ein. Beim Erstellen des Gitters ist daher schon eine grobe Kenntnis der Lösung erforderlich, ansonsten muss in einer Art iterativem Prozess das Gitter anhand der Lösung verbessert werden. Adaptive Verfeinerungsverfahren vereinfachen diesen Prozess, indem nur einzelne Bereiche des Gitters verfeinert werden [Flu05]. Der Diskretisierungsfehler wird damit auch vom Geschick und Gespür des Netzerstellers wesentlich mitbestimmt. Für den Diskretisierungsfehler existiert als globale Abschätzung nur die Möglichkeit der Netzverfeinerung: wenn die Zellgröße gegen Null geht, verschwindet auch der Diskretisierungsfehler. Bei den komplexen, dreidimensionalen Geometrien des EFG-Schmelztiegels ist die Anzahl der Zellen bei einem einigermaßen brauchbaren Netz meist schon so hoch, dass eine weitere Verfeinerung kaum möglich ist.

4.4.3. Gesamtfehler

Alle aufgezählten Fehler summieren sich und bilden den gesamten Fehler einer numerischen Rechnung. Insgesamt ist also eine Quantifizierung des Gesamtfehlers (nicht einmal eine grobe Abschätzung!) eines numerischen Ergebnisses ohne den Vergleich mit Messergebnissen nicht möglich.

4.5. Programmpaket CrysVUn

Der am Fraunhofer Institut für Integrierte Schaltungen in Erlangen entwickelte Computercode CrysVUn³ [Kur98] ist speziell auf die Anforderungen der Kristallzüchtung zugeschnitten. Er ermöglicht die Berechnung der globalen Temperaturverteilung für axial-symmetrische oder 2D-Geometrien. Diese berücksichtigt die Wärmestrahlung mit der bekannten Sichtfaktor-Methode, die anisotrope Wärmeleitung sowie die beim Kristallisationsprozess freiwerdende latente Wärme. Die Berechnung des Strömungszustandes unter Einfluss eines rotierenden Magnetfeldes ist ebenfalls implementiert. Zeitabhängige Berechnungen zum Stofftransport während der Erstarrung sind nicht implementiert.

Das Programm ist aus drei Bereichen aufgebaut:

- Konstruktionsmodus: Geometrieerstellung
- Materialmodus: Zuweisung der Materialien und ihrer Eigenschaften
- Berechnungsmodus: Netzgenerierung, Berechnung, Auswertung

Die globale Simulation kann zwei typische Probleme lösen:

- direktes Problem: Berechnung des Temperaturfeldes durch Vorgabe der Heizleistung.

³Crystal Growth, Finite Volume Method on Unstructured Grid

- indirektes Problem: Berechnung der erforderlichen Heizleistung unter Einhaltung bestimmter Sollwertvorgaben für die Temperatur an definierten Punkten (Control Points) [KM00].

Beide Probleme können sowohl stationär als auch zeitabhängig gelöst werden. Bei Anwendung der zeitabhängigen Lösung ist eine Abschätzung von Aufwand – Nutzen erforderlich. Die in CrysVUn implementierten Grundgleichungen der Strömungsmechanik für stationäre inkompressible Strömungen sind ausführlich in [Hai00, Kur98] beschrieben.

4.6. Programmpaket FLUENT

FLUENT ist ein *State of the Art* Computerprogramm zur Modellierung von Strömungsproblemen und Wärmetransportprozessen in komplexen Geometrien.

4.6.1. Paralleles Rechnen

Im Gegensatz zu CrysVUn können in FLUENT die Berechnungen auf mehreren Prozessoren durchgeführt werden. Der parallele FLUENT-Löser verwendet die Gebietszerlegungsmethode. Bei dieser Methode wird das gesamte Rechengebiet in Untergebiete zerlegt oder aufgeteilt. Jedes Untergebiet wird einem Prozessor zugeordnet, auf dessen zugehörigen Speicher die Netzkoordinaten sowie die Zustandsgrößen und weiteren Informationen auf den Knoten und/oder Elementen gespeichert sind.

Jeder Prozessor kann einen Zeitschritt oder einen Teilschritt durchführen, ohne auf Informationen der Nachbargebiete zugreifen zu müssen. An den inneren Rändern der Teilgebiete, an denen sie an Nachbargebiete anschließen, müssen z. T. Informationen doppelt abgespeichert werden (Gesamtspeicherbedarf steigt somit leicht an). Nach Ausführung dieser Rechnung müssen die Randinformationen ausgetauscht werden. Diese Kommunikation erfordert zusätzliche Zeit, während der die beteiligten Prozessoren nicht arbeiten können, da die erforderlichen Daten noch nicht vollständig übertragen sind. Die Kommunikationszeit muss aus Sicht des Benutzers eines Parallelrechners möglichst kurz gehalten werden, da sie für die eigentliche Rechnung nicht von Nutzen ist.

4.6.2. Erstarrungsmodell

Das Standarderstarrungsmodell in FLUENT ermöglicht die Berechnung von Strömungsproblemen in Erstarrungs- und Schmelzprozessen (Binäre Legierungen, reine Metalle). Anstatt die Position der Phasengrenze explizit zu berechnen, verwendet FLUENT die Enthalpie-Porositätstechnik [VP87, BR87]. Die Mushy Zone⁴ repräsentiert ein poröses Medium. Der Liquidusbereich β_L ist definiert als die flüssige Volumenfraktion. In vollständig erstarrten Bereichen ist die flüssige Fraktion $\beta_L = 0$, und in vollständig flüssigen Bereichen ist $\beta_L = 1$. Im Bereich der Mushy Zone, da wo flüssige und bereits erstarrte

⁴Bereich zwischen Liquidus- und Solidusbereich

Anteile koexistieren, gilt $0 < \beta_L < 1$. Die flüssige Fraktion berechnet sich aus dem Gleichgewicht der totalen Entalpie, der latenten Schmelzwärme und der gegebenen Beziehung zwischen Temperatur und flüssiger Fraktion. Die Mushy Zone stellt ein quasiporöses Medium dar. In der Impulsgleichung sind zusätzlich Senkterme definiert, die den Druckabfall durch das feste Material berücksichtigen. Dieses Modell kann zusätzlich mit dem Stofftransportmodell gekoppelt werden, somit kann die Verteilung von Fremdstoffen in der Schmelze und im Festkörper bei Erstarrungsprozessen berechnet werden. Weitere Details zu diesem Modell sind in [Flu05] beschrieben.

5. Züchtung von Ga-dotierten Germaniumkristallen nach dem VGF-Verfahren mit RMF

5.1. Das System Ge-Ga

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Segregationsexperimente finden an Ga-dotierten Germaniumeinkristallen statt. Germanium wird speziell für die Herstellung von Hochfrequenzbauelementen (UHF-Bereich) verwendet, hat aber vor allem wissenschaftliche Bedeutung und wird deshalb hauptsächlich als Modells substanz eingesetzt. In diesem Abschnitt sollen einige wichtige Eigenschaften dieses Systems beschrieben werden. Die Schmelztemperatur von Germanium beträgt $T_S = 1211.4$ K. Als Dotierungsmaterialien für Germanium werden die Elemente der dritten Hauptgruppe des Periodensystems zur Erzielung der Defektelektronenleitung und die der fünften Hauptgruppe für die Elektronenleitung verwendet. Die Menge die zugegeben wird, ist sehr gering, je nachdem welcher Leitungstyp und welcher spezifischer elektrischer Widerstand eingestellt werden soll. Die maximale Festlöslichkeit für Gallium und andere Elemente in Germanium ist in Abbildung 5.1 dargestellt.

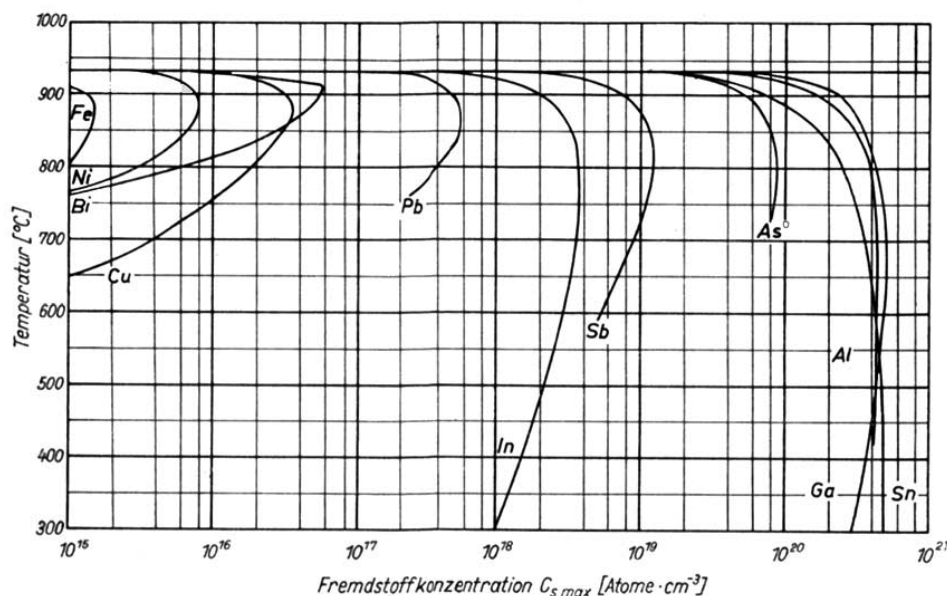


Abbildung 5.1.: Maximale Festlöslichkeit für Gallium und eine Reihe anderer Elemente in Germanium in Abhängigkeit von der Temperatur, übernommen aus [TPT59] und [Tru60]

Zwischen den beiden Komponenten besteht vollständige Löslichkeit im flüssigen Zustand. Für die maximale Festlöslichkeit von Gallium in Germanium wird in [TPT59] und [Tru60] ein Wert von $C_S = 5 \times 10^{20}$ Atome cm $^{-3}$ bei 650 °C angegeben. Erstarrt Germa-

nium, dehnt es sich um 5.5 % [SC55] seines Flüssigkeitsvolumens aus.

Germanium kristallisiert im Diamantgitter. Jedes Atom ist tetraederförmig von vier Atomen umgeben. Diese Struktur entsteht aus der kfz Struktur.

Die $\{111\}$ -Ebene wird in $\langle 111 \rangle$ Richtung nach der Stapelfolge $A\alpha B\beta C\gamma A\alpha B\beta$ doppelt besetzt. Die Galliumatome werden auf normale Gitterplätze eingebaut. Das Galliumatom verfügt über drei Außenelektronen, wobei das vierte Elektron zur Bildung des vierten Elektronenpaares fehlt. Es entsteht ein Defektelektron. Das fehlende Bindungselektron wird aus dem Valenzband aufgenommen. Bei Überwiegen von positiv geladenen Defektelektronen liegt p-Leitung vor. Wirkt auf eine p-dotierte Halbleiterprobe mit der Ladungsträgerkonzentration p ein elektrisches Feld E , so wird ein elektrischer Strom mit der Dichte j generiert. Der Proportionalitätsfaktor μ_p wird als die Beweglichkeit der Defektelektronen bezeichnet. Unter Verwendung des Ohmschen Gesetzes mit der Leitfähigkeit σ_p ergibt sich folgende Gleichung:

$$j_p = ep\mu_p E = \sigma_p E \quad (5.1)$$

Diese Gleichung gilt analog für die Elektronenleitfähigkeit. Die Gesamtleitfähigkeit setzt sich aus den einzelnen Beträgen der Elektronen und Defektelektronen zusammen. Ist die Konzentration der Defektelektronen sehr viel größer als die der Elektronen, $p \gg n$, so gilt annähernd für den spezifischen Widerstand folgende Gleichung:

$$\rho_p = \frac{1}{e\mu_p p} = \frac{1}{\sigma_p}. \quad (5.2)$$

In Abbildung 5.2 erkennt man, dass bis zu einer Dotierstoffkonzentration von 10^{16} cm^{-3} die Beweglichkeit nahezu unabhängig von der Trägerkonzentration (Dotierstoffkonzentration) ist. In diesem Bereich dominiert die thermische Gitterstreuung. Für größere Dotierstoffkonzentrationen bewirkt die Störstellenstreuung (die eingebauten Fremdatome, insbesondere die ionisierten führen ebenfalls zu Stößen) eine starke Abnahme der Beweglichkeit. Des Weiteren hängt der spezifische Widerstand von der Ladungsträgerkonzentration ab.

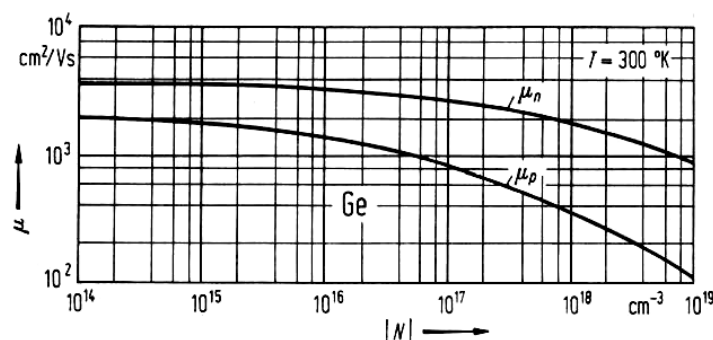


Abbildung 5.2.: Beweglichkeit als Funktion der Dotierstoffkonzentration für 300 K [SI68]. Die obere Kurve gilt für n-Leitung und die untere für p-Leitung.

Der in Abbildung 5.3 dargestellte Zusammenhang zwischen spezifischem Widerstand und der Trägerkonzentration zeigt einen nahezu linearen Zusammenhang.

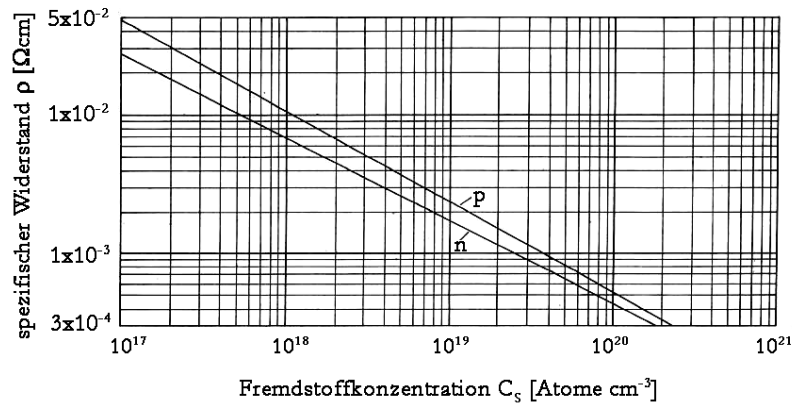


Abbildung 5.3.: Spezifischer Widerstand in Abhängigkeit der Dotierungskonzentration für hochdotiertes Germanium [FG61]

5.2. Kristallisationsanlage für die VGF-Züchtung mit rotierendem Magnetfeld

5.2.1. 2“-VGF-RMF-Anlage

Die am Institut für Nichteisen-Metallurgie und Reinststoffe vorhandene VGF-RMF-Anlage [KPWH01, PGW⁺02] ist in Abbildung 5.4 dargestellt. Sie wurde speziell für die dampfdruckkontrollierte Züchtung von GaAs mit As-Dotierung über die Gasphase entwickelt. Die Dampfdruckzone befindet sich im unteren Teil des Ofens und ist mit Z1 bezeichnet. Die in dieser Arbeit durchgeführten Züchtungsexperimente an Ga-dotiertem Germanium verwenden eine solche Dampfdruckquelle nicht. Der Dampfdruckteil sei hier nur der Vollständigkeit halber erwähnt. Die Anlage verfügt über sieben getrennt ansteuerbare Heizerzonen. Das VGF-Verfahren ist ein Kristallzüchtungsverfahren zur Herstellung von Verbindungshalbleitern wie GaAs oder InP. Speziell die Herstellung von GaAs nach diesem Verfahren hat großtechnischen Charakter erlangt. Das Prinzip dieses Verfahrens beruht auf der elektronisch geregelten Verschiebung eines zeitlich und örtlich veränderlichen Temperaturfeldes, Abbildung 5.4, entlang der Ofenachse, wobei das aufgeschmolzene Ausgangsmaterial gerichtet erstarrt. Somit kann im Gegensatz zum klassischen Bridgman-Verfahren auf die mechanische Bewegung des Ofens oder seiner Einbauten verzichtet werden. Die Temperatur wird zur einzigen Mess- und Regelgröße. Die Anlage ist 660 mm hoch und hat einen Außendurchmesser von 250 mm. Der Züchtungsteil hat einen Innendurchmesser von 90 mm, der Keim- und Dampfdruckteil von 20 mm. Der Ofen ist auf einer Stahlplatte gelagert und mit drei Stützen verankert. In dieser Stahlplatte befinden sich Halterungen für die keramischen Stützstäbe. Diese haben die Aufgabe, die Stützplatten für den jeweiligen Heizleitungsträger zu fixieren.

Wärmedämmung und Stützsystem sind mit dem Ziel einer hohen mechanischen Stabilität entwickelt worden. Der modulare axialsymmetrische Aufbau des Ofens ermöglicht den Austausch von Ofenteilen. Die Anlage zeichnet sich durch einen geringen Leistungsverbrauch und eine präzise und reproduzierbare Temperaturregelung (± 0.1 K) aus.

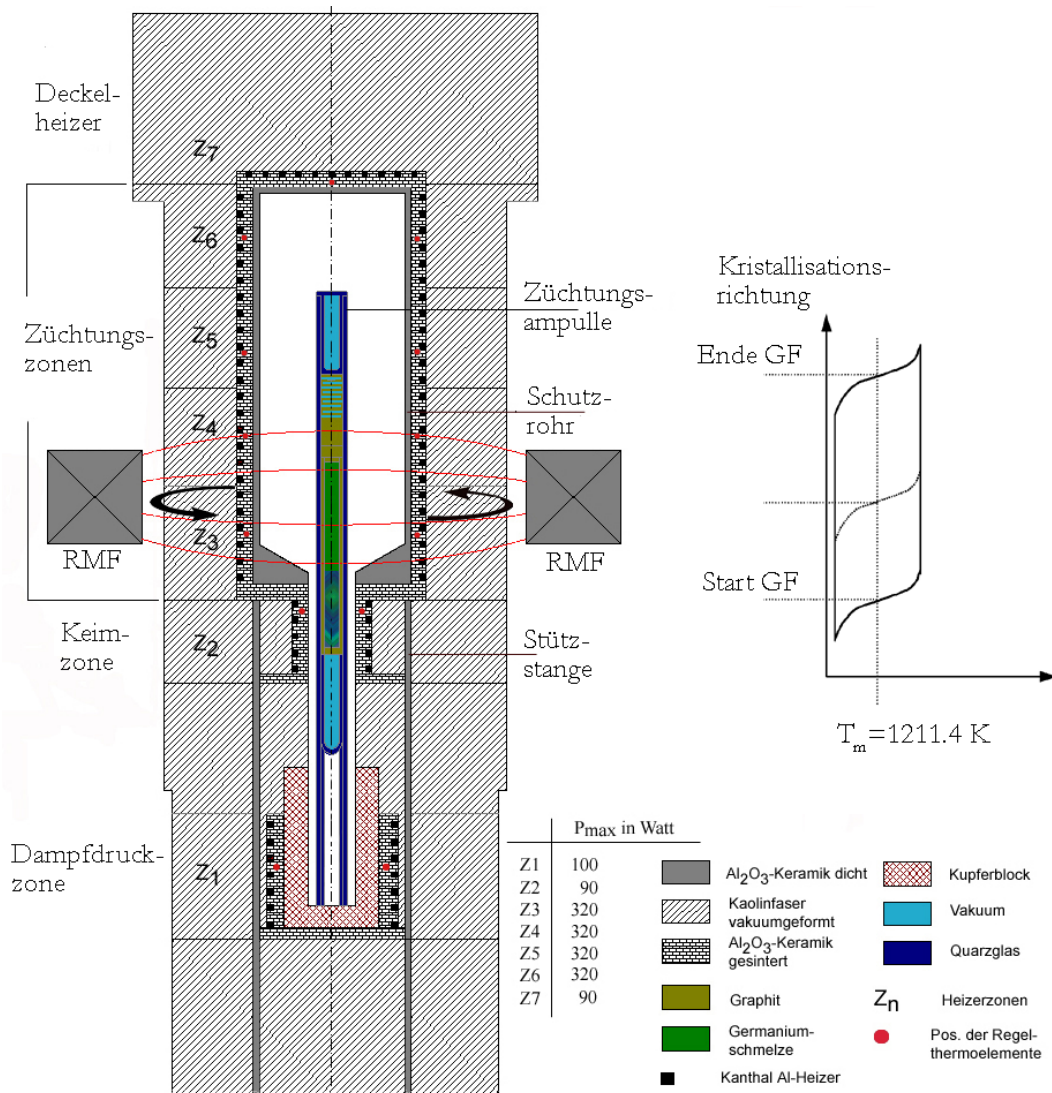


Abbildung 5.4.: Materialbelegung und Aufbau der 2“-Ofenanlage zur Züchtung nach dem VGF-Verfahren mit RMF und Verschiebung eines zeitlich und örtlich veränderlichen Temperaturgradienten entlang der Ofenachse

Die Form und Anordnung der Heizerzonen gestattet es, den Wärmefluss oberhalb des Ankeimbereiches sowie im Bereich der Schmelzoberfläche zu kontrollieren und zu stabilisieren. Eine hintergrundbeheizte Trägerstruktur aus dichtgesintertem Al_2O_3 und ein vor den Heizern angebrachtes Schutzrohr gleichen Temperaturinhomogenitäten aus. Bei Bruch einer Ampulle wirkt das Schutzrohr einer Beschädigung der Heizermodule entgegen. Um das obere Temperaturplateau zu stabilisieren und einen axialen Wärmefluss einzustellen, ist der Ofen mit einem Deckelheizer Z7 ausgestattet. Die Ampulle wird damit von allen Seiten beheizt. Die Messung der Temperatur erfolgt mit Thermoelementen vom Typ B. Die Messstellen sind so nah wie möglich am Züchtungsraum angebracht, um die Genauigkeit der Temperaturführung zu gewährleisten. Die Thermoelementdrähte sind fest fixiert und abgeschirmt, um Verfälschungen der Messwerte zu minimieren. Elektromagnetische Einflüsse auf Thermoelemente werden jeweils durch einen Tiefpass-Filter vom

Bessel-Typ [Wil75] begrenzt. Damit werden Schwankungen der Messtemperatur beim Betrieb mit RMF auf 0.5 K reduziert. Jede Heizzone ist mit einem Regel- und Sicherheitsthermoelement ausgerüstet. Die Anlage kann bis zu einer Temperatur von 1600 K betrieben werden. Der Züchtungsbereich ist für einen axialen Temperaturgradienten von $2 - 6 \text{ Kcm}^{-1}$ konzipiert. Es können Kristalle bis maximal 50 mm Durchmesser gezüchtet werden. Eine Besonderheit ist die Keimheizung. Durch den geringen Abstand zwischen Heizer und Keim kann die Ankeimposition optimal beeinflusst werden. Im Keimkanal sind Temperaturgradienten bis zu 20 Kcm^{-1} realisierbar, so dass ein sicheres Ankeimen möglich ist. Die Ofenheizung wird mit Gleichstrom versorgt, wodurch eine gute elektromagnetische Verträglichkeit gewährleistet wird. Die Gleichstromheizung arbeitet nach dem Prinzip der Kaskadenregelung, wobei die Temperatur und Spannung als Regelgröße dienen. Netzspannungsschwankungen, welche die Temperaturregelung und somit den Kristallisationsprozess negativ beeinflussen, können somit unterdrückt werden. Die Vorgabe des Temperaturregimes erfolgt über eine Computerschnittstelle. Die implementierte Software beinhaltet einen Führungsgrößengenerator. Er erlaubt die Eingabe von Sollverläufen für die Temperatur oder die Leistung. Die Prozessdaten werden aufgezeichnet und ermöglichen somit eine nachträgliche Auswertung.

5.2.2. Spulensystem zur Erzeugung eines rotierenden Magnetfeldes

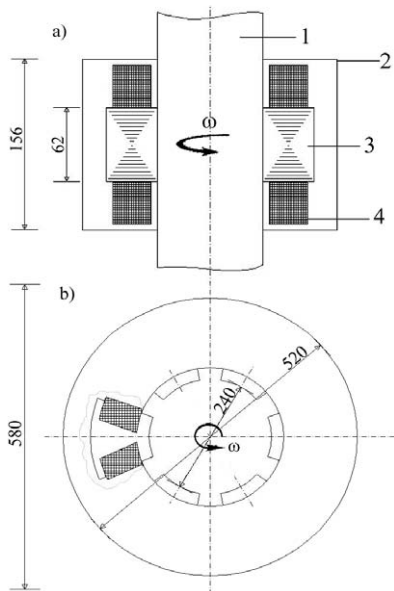


Abbildung 5.5.: Elektromagnet in der Draufsicht a) und der oberen Ansicht b) zur Erzeugung eines rotierenden Magnetfeldes: 1–Arbeitsbereich, 2–nichtmagnetisches Gehäuse, 3–Eisenkern, 4–Spulen

Bei Flussdichten unterhalb 3 mT wird der Elektromagnet

Abbildung 5.5 zeigt den verwendeten Elektromagneten bzw. das Spulensystem [GG93, Gel93] in der Seitenansicht a) und in der Draufsicht b). Er besteht aus drei Spulenpaaren, die um 60° versetzt angeordnet sind. Der Innendurchmesser des Induktors beträgt 240 mm und hat eine Höhe von 156 mm. Die Höhe des Eisenkerns beträgt 62 mm. Das Design erlaubt eine Anwendung in vertikaler und horizontaler Position. Die maximal einstellbare

Flussdichte kann bis zu $B = 10 \text{ mT}$ betragen. Der Induktor wird mit 3-Phasen Wechselstrom gespeist, wodurch ein in einer horizontalen Ebene rotierendes Magnetfeld mit der Polordnung $p=1$ erzeugt wird. Der Betrieb ist in einem Frequenzbereich von $\omega = 30$ bis 400 Hz möglich. Die Arbeitstemperatur liegt bei maximal 900 K. Eine zusätzliche angebrachte Wasserkühlung vermeidet ein Aufheizen. Das RMF-System ist in Höhe der Züchtungszonen außerhalb der Ofenanlage

im spannungsgesteuerten Modus, bei höheren Flussdichten im stromgesteuerten Modus betrieben. Der äußere Aluminiumblechmantel des Ofens sowie die Kanthalwicklungen der Heizer dämpfen das angelegte RMF. Das angelegte Magnetfeld spiegelt somit nicht das im Inneren des Ofens wirkende effektive Magnetfeld wieder. In [Teu02] wurde mit Hilfe eines drehbar aufgehängten Edelstahlkörpers die effektive Magnetfeldstärke im Ofen in Abhängigkeit von der Frequenz bestimmt, Abbildung 5.6.

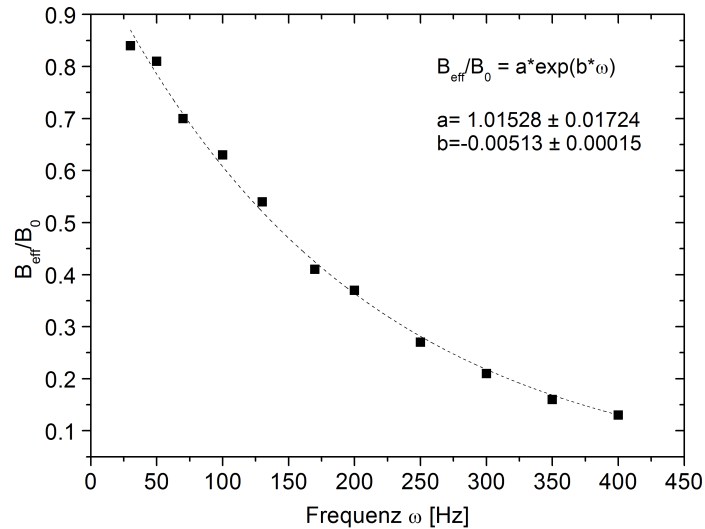


Abbildung 5.6.: Relative Dämpfung der Magnetfeldstärke in Abhängigkeit von der Frequenz [Teu02]

5.2.3. Ampullenkonfiguration

Für die experimentellen Arbeiten stehen zwei Typen von Ampullen zur Verfügung. Die Bestimmung axialer Temperaturprofile erfolgt mit einer Dummyampulle, für Züchtungsversuche werden Züchtungsampullen verwendet. Bei der Wahl des Ampullenmaterials für die Kristallzüchtung von Ga-dotiertem Germanium muss darauf geachtet werden, dass es den geforderten Züchtungstemperaturen standhält (ca. 1250 K) und möglichst nicht mit der Schmelze reagiert. Als Tiegelmaterial wird pyrolitisch abgeschiedenes Bornitrid (pBN) und als Ampullenmaterial Quarz benutzt. Abbildung 5.7 a zeigt schematisch den Aufbau der Züchtungsampulle.

Das verwendete Quarzglasrohr hat eine Wandstärke von 2 mm und einen Außendurchmesser von 22 mm. Das pBN-Rohr, welches den vordotierten einkristallinen Germaniumkristall ($\varnothing=16$ mm) enthält, wird unterhalb durch einen Graphitstopfen verschlossen. Oberhalb erfolgt der Verschluss durch einen Deckel aus Graphit. Die dazu benötigte Kraft wird durch eine Graphitfeder bereitgestellt, die auf den Deckel drückt. Die Feder wird auf 4 mm Federweg vorgespannt und drückt somit mit einer definierten Kraft auf den Deckel. Die Feder hat zwei Funktionen zu erfüllen:

- Unterschiedliche Wärmeausdehnungskoeffizienten der Materialien können zu mechanischen Verspannungen der Ampulle führen, bis hin zur Zerstörung. Die Feder gleicht diese Verspannungen durch Aufnahme dieser Kräfte aus.
- Bei Überschreiten des Schmelzpunktes zieht sich die Germaniumschmelze um ca. 5 % Prozent zusammen. Durch die Vorspannung der Feder wird der Deckel kontinuierlich auf die Schmelze gedrückt. Die Schmelzoberfläche hat somit keine freie Oberfläche mehr, sie wird durch den Deckel bedeckt. Überlagerungseffekte durch Auftriebs- und Marangonikonvektion werden somit auf ein Minimum reduziert.

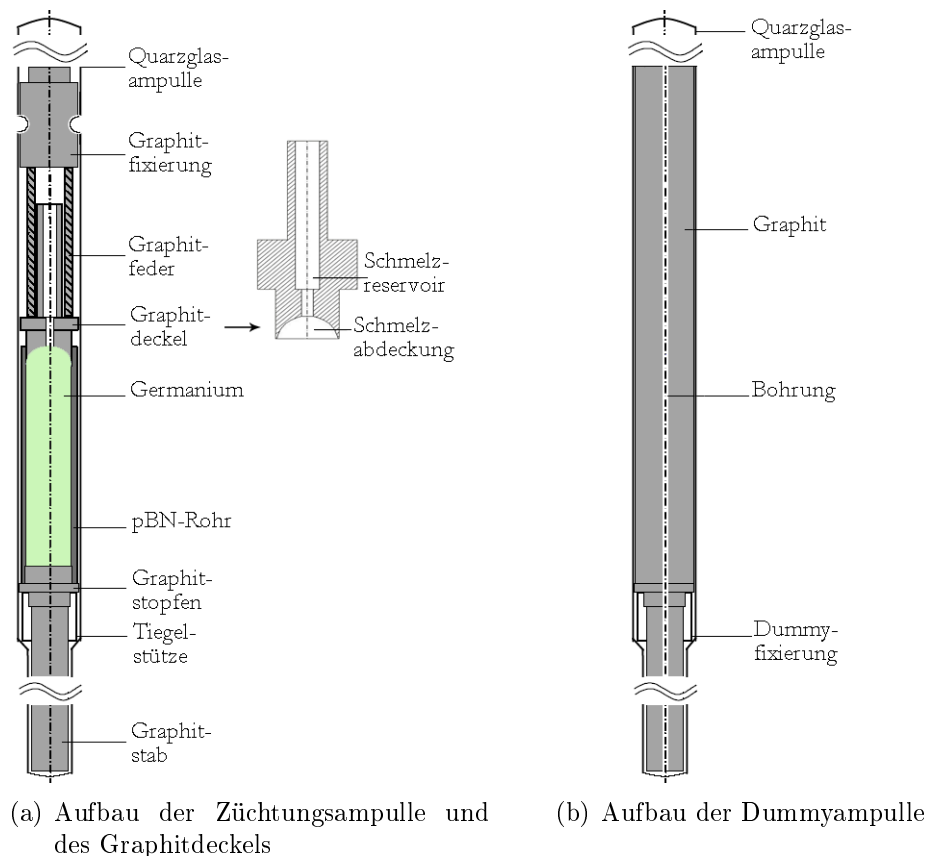


Abbildung 5.7.: Schematische Darstellung der in dieser Arbeit verwendeten Ampullenkonfigurationen

Das Schmelzreservoir hat die Aufgabe, den Volumenzuwachs bei der Erstarrung der Schmelze aufzunehmen. Der Graphitdeckel wird nicht benetzt, so dass er sich nach der Züchtung leicht vom Kristall ablösen lässt und wiederverwendet werden kann. Mit Hilfe der Tiegelstütze können Tiegel und Kristall auf eine bestimmte Höhe in der Ampulle fixiert werden. Um während der Kristallisation die Wärme besser vom Kristall abzuleiten, wurde die bestehende Zuchtungsampulle um einen Graphitstab erweitert.

Die Analyse der thermischen Bedingungen im Inneren der Ofenanlage erfolgt mittels einer Dummyampulle, Abbildung 5.7 b. Das System Tiegel/Germanium wird durch einen Graphitprobekörper nachgebildet, da Graphit ähnliche thermische Eigenschaften wie Ger-

manium aufweist. Die in der Mittelachse gefertigte axiale Bohrung dient der Führung des Thermoelements zur Ermittlung orts aufgelöster Temperaturprofile.

5.2.4. Der VGF-Prozess

Der Germaniumkristall mit einer Gesamtlänge von ca. 80 mm und 16 mm Durchmesser befindet sich in einem geschlossenen vertikal angeordneten, zylindrischen Züchtungsstiegel aus pBN. Als Ausgangsmaterial werden vordotierte Germaniumeinkristalle mit $C_0(Ga) = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ verwendet. Der Tiegel befindet sich in einer geschlossenen evakuierten Quarzglasampulle. Die für den Züchtungsprozess erforderliche Energie wird über die an den Seitenwänden befindlichen Widerstandsheizier bereitgestellt. Um die Temperaturführung flexibel zu gestalten, sind die einzelnen Heizzonen getrennt regelbar. Für den VGF-Prozess sind sechs Phasen charakteristisch, Abbildung 5.8.

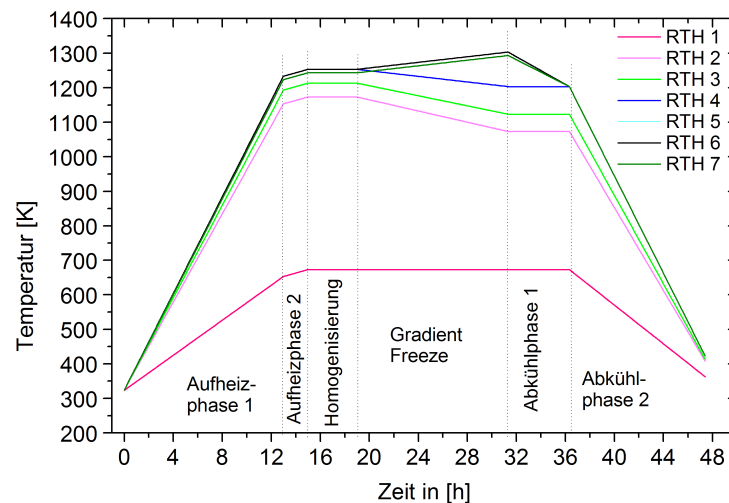


Abbildung 5.8.: Sollverlauf der Temperatur an den Regelthermoelementen (RTH) während des VGF-Prozesses für eine konstante Abkühlrate von 6 mmh^{-1}

Während des Aufheizens wird das Ausgangsmaterial bis zum Ankeimbereich aufgeschmolzen. In der zweiten Aufheizphase erfolgt das Aufheizen mit geringerer Geschwindigkeit, um ein Überspringen der Temperatur, was ein kurzzeitiges Anschmelzen des Keimes zur Folge hätte, zu vermeiden. Die Schmelzisotherme von Germanium befindet sich zu diesem Zeitpunkt im geforderten Ankeimbereich. Die dritte Phase besteht in der Aufrechterhaltung des Temperaturprofils oberhalb des Keimbereiches und sorgt für eine homogene Durchmischung der Schmelze. Der gerichtete Kristallisationsprozess findet in Phase vier statt. Durch gesteuertes Absenken des äußeren Temperaturfeldes wandert die Kristallisationsfront in vertikaler Richtung und die Schmelze erstarrt einkristallin. Die Orientierung des Kristalls ist durch den Keim ($\langle 111 \rangle$ -Richtung) und die Form durch den Tiegel vorgegeben. Abschließend wird der Kristall langsam abgekühlt, um Thermospannungen und somit auch die Versetzungsbildung im Kristall zu minimieren.

5.3. Globale Modellierung der VGF-Anlage

5.3.1. Numerisches Modell

Zur numerischen Modellierung des Temperaturfeldes in der gesamten Anlage und der Auftriebs- und RMF-induzierten Konvektion in der Schmelze wurde das Simulationsprogramm CrysVUn verwendet. Das Programm löst das Wärmeübertragungsproblem in einem axialsymmetrischen Züchtungsaufbau. Dabei werden Wärmeleitung und -strahlung berücksichtigt. Die Strahlung wird im Rahmen eines Sichtfaktormodells unter Annahme grauer Strahler behandelt. Die Berechnungen in dieser Arbeit erfolgen sowohl quasistationär als auch unter transienten Bedingungen. Die bei der Erstarrung freigesetzte latente Wärme wird als zusätzliche Wärmequelle an der Phasengrenze berücksichtigt. Die Phasengrenze ist frei. Ihre Form und Lage sind identisch mit der Schmelzpunktisothermen. Die Temperatur an der Ofenaußenwand wird auf Raumtemperatur festgesetzt (Dirichlet-Randbedingung). Abbildung 5.9 zeigt das globale numerische Modell der VGF-Anlage.

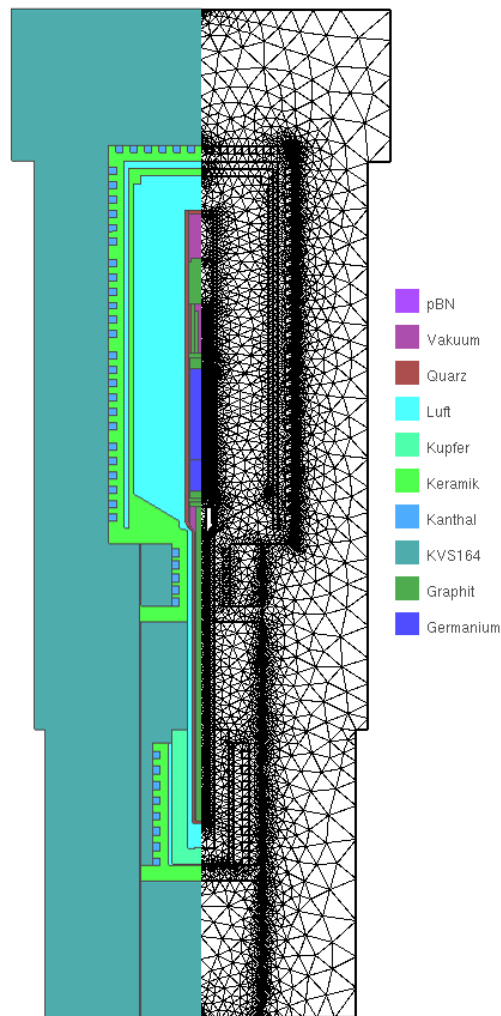


Abbildung 5.9.: In CrysVUn entwickeltes globales axialsymmetrisches Modell der VGF-Anlage, einschließlich der Züchtungsampulle; links: Materialbelegung, rechts: generiertes unstrukturiertes Netz

Im rechten Teil der Abbildung ist ein typisches unstrukturiertes Netz dargestellt, wie es mit Hilfe von CrysVUn erzeugt wurde. Deutlich zu erkennen ist die Netzverfeinerung im Bereich des Tiegels. Diese ist notwendig, da im Bereich der Schmelzregion die Position und Form der Phasengrenze ausreichend aufgelöst werden muss. Die Simulation von Auftriebs- und RMF-induzierter Konvektion erfordert ebenfalls ein feines Netz, um die Impulsrandschicht vor der Phasengrenze aufzulösen. Der linke Teil der Abbildung zeigt die Materialbelegung der VGF-Anlage. Die für die Simulation verwendeten Materialparameter sind in den Tabellen A.1 und A.2 zusammengefasst. Eines der Hauptprobleme der numerischen Simulation resultiert aus der Tatsache, dass die tabellierten thermischen Materialdaten bei hohen Temperaturen oft mit Unsicherheiten behaftet sind. Die Emissivität der eingesetzten Materialien ist oftmals unbekannt und muss anhand ähnlicher Materialien abgeschätzt werden. Ein weiteres Problem stellt die Alterung der eingesetzten Materialien dar. Die Oberfläche der Quarzglasampulle beispielsweise rekristallisiert während einer Züchtung.

5.3.2. Prozessentwicklung mit Hilfe der inversen Modellierung

Die übliche Vorgehensweise bei der Modellierung der Kristallisation nach dem VGF-Verfahren bestand bisher in der Vorgabe von Heizleistungen. Durch Variation der Leistungsprofile an den Heizern gelingt es, geeignete Temperaturprofile für die Kristallzüchtung zu ermitteln. Die hier beschriebene Lösung des direkten Problems ist zeitaufwendig, und die experimentell bestimmten Leistungswerte sind für Simulationsrechnungen nicht brauchbar [Bir03].

Eine bessere Variante ist es, das Temperaturfeld im Ofen oder Kristall durch bestimmte Temperaturen an bestimmten Positionen vorzugeben und das Simulationsprogramm die zugehörigen Heizleistungen bestimmen zu lassen. Diese Variante wird als Lösung des inversen Problems bezeichnet. Dabei kann die Anzahl der spezifizierten Kontrollpunkte von der Anzahl der Heizer abweichen. Da eine physikalische Lösung des Temperaturfeldes unter vorgegebenen Temperaturbedingungen nicht immer existiert, wird nicht nach einer exakten Lösung des Problems gesucht, sondern nur nach einer Lösung die möglichst wenig von den vorgegebenen Bedingungen abweicht. Die in dieser Arbeit verwendete Simulationstechnik ist im Nachfolgenden beschrieben:

1. Spezifizierung des gewünschten Temperaturfeldes im Bereich Kristall/Schmelze durch Kontrollpunkte, Abbildung 5.10
2. Bestimmung der Heizleistungen, die notwendig sind, um diese Bedingung zu erfüllen
3. Auslesen der Temperaturen an den Positionen der Regelthermoelemente, Abbildung 5.4
4. Übertragung der Temperaturen auf den Prozess

Zur Entwicklung eines Kristallzüchtungsprozesses ist es notwendig, den Prozess anhand von Bedingungen zu definieren:

- Ankeimposition bei 2 cm oberhalb des Tiegelbodens
- ebene Phasengrenze während der gesamten Prozesszeit
- konstanter axialer Temperaturgradient von ca. 5 K cm^{-1} in der Schmelze, um Instabilitäten der Wachstumsfront zu vermeiden
- konstante Wachstumsgeschwindigkeit von 5 mm h^{-1}

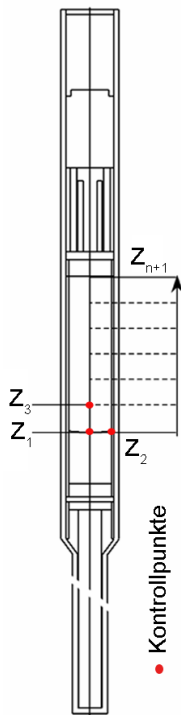
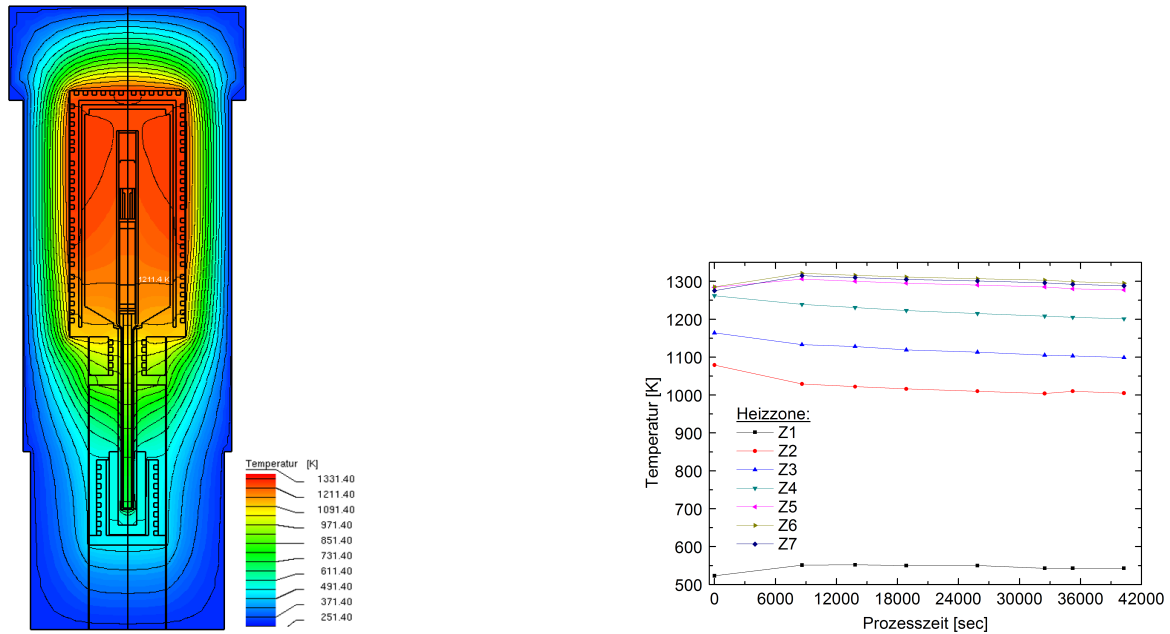


Abbildung 5.10.: Vor-
gabe von Temperaturen
an den Kontrollpunkten

Die konstante Wachstumsgeschwindigkeit wird dadurch erreicht, dass die modellierten quasistationären Prozessschritte in der späteren Züchtung im richtigen zeitlichen Abstand durchlaufen werden. Anhand dieser Bedingungen kann das Temperaturfeld durch drei Kontrollpunkte festgelegt werden. Die Kontrollpunkte $Z_{1,2}$ am Tiegelrand und in der Tiegelmitte werden auf die Schmelztemperatur des Germaniums gesetzt ($T_S = 1211.4 \text{ K}$). Der Kontrollpunkt Z_3 1 cm oberhalb der Phasengrenze definiert den axialen Temperaturgradienten in der Schmelze mit $T = 1216.4 \text{ K}$. Durch die Verschiebung der Kontrollpunkte Z_{n+1} lässt sich ein kompletter Züchtungsprozess modellieren. Ein nach dieser Methode berechneter Züchtungsprozess ist in Abbildung 5.11 b dargestellt. Für die Heizzonen Z5-Z7 steigen die Temperaturen, im Gegensatz zu den Heizzonen Z2-Z4, zu Beginn des Züchtungsprozesses an. Anschließend sinken die Temperaturen langsam ab. Die Heizzone Z1 bleibt während des gesamten Prozesses außer Betrieb, sie wird lediglich durch das Temperaturfeld der jeweils oberen Heizzonen beeinflusst. Abbildung 5.11 a zeigt beispielhaft das berechnete Temperaturfeld in der Ofenanlage zu Beginn des Züchtungsprozesses für $t = 0$. Die geforderte Ankeimposition von 2 cm oberhalb des Tiegelbodens (siehe Schmelziso-therme) ist erfüllt.

5.3.3. Validierung des numerischen Modells

In Abschnitt 5.3.1 wurde bereits erläutert, dass zur Modellierung der VGF-Anlage Näherungen und Annahmen erforderlich sind. Es wird eine Vielzahl thermischer Daten benötigt, die mit gewissen Unsicherheiten behaftet sind. Aus diesem Grund sind Untersuchungen notwendig, welche die Richtigkeit des entwickelten Modells hinreichend genau überprüfen. Stehen Modell und Experiment in guter Übereinstimmung, kann das Modell zur Prozessoptimierung oder zur Strömungssimulation weiter verwendet werden.



(a) Berechnetes Temperaturfeld in der Ofenanlage zu Beginn der Züchtung. Abstand der Isolinien beträgt 60 K (b) Verlauf der Temperaturen an den Regelthermoelementen der Heizer Z1-Z7

Abbildung 5.11.: Berechnung der thermischen Bedingungen in der Ofenanlage mittels der inversen Simulation zur Entwicklung eines Züchtungsprozesses

5.3.3.1. Ortsaufgelöste Temperaturmessungen

Eine erste Möglichkeit zur Validierung von Ofenmodellen besteht aus Testmessungen in Dummyampullen, siehe Abbildung 5.7 b. Dabei wird das System Kristall/Schmelze durch einen Probekörper aus Graphit nachempfunden. Der Probekörper besitzt eine Bohrung, in der Thermoelemente in axialer Richtung zur Messung der Temperatur verfahren werden können. Tabelle 5.1 zeigt eine Auswahl der thermischen Randbedingungen, für die entsprechende Testmessungen durchgeführt wurden. Das Startprofil entspricht den thermischen Bedingungen zu Beginn der Kristallisation (Ankeimen). Zwischen- und Endprofil entsprechen jeweils den Bedingungen während und zum Ende der Kristallisation. Für die tabellarisch aufgeführten thermischen Regime sind in Abbildung 5.12 die gemessenen und berechneten Temperaturprofile vergleichenderweise dargestellt. Zur besseren Veranschaulichung wurde die Dummyampulle mit eingezeichnet. Ebenfalls dargestellt sind die Schnittpunkte der Schmelzisotherme mit dem Temperaturprofil. Daraus kann die Position der Phasengrenze abgeschätzt werden. Für die drei untersuchten Züchtungssituationen zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen Numerik und Experiment. Die maximalen Abweichungen befinden sich im Bereich der Heizzone Z1. Die maximale Abweichung beträgt dort weniger als 45 K. Für den relevanten Bereich, also den Bereich den später Kristall und Schmelze einnehmen, sind die Abweichungen kleiner als 5 K.

Heizzone	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6	Z7
Startprofil [K]	523.15	1079.15	1164.15	1262.15	1284.15	1285.15	1275.15
Zwischenprofil [K]	551.15	1016.15	1119.15	1223.15	1295.15	1311.15	1305.15
Endprofil [K]	543.15	1005.15	1099.15	1201.15	1277.15	1295.15	1288.15

Tabelle 5.1.: Temperaturen an den Regelthermoelementen für das Start,- Zwischen- und Endprofil

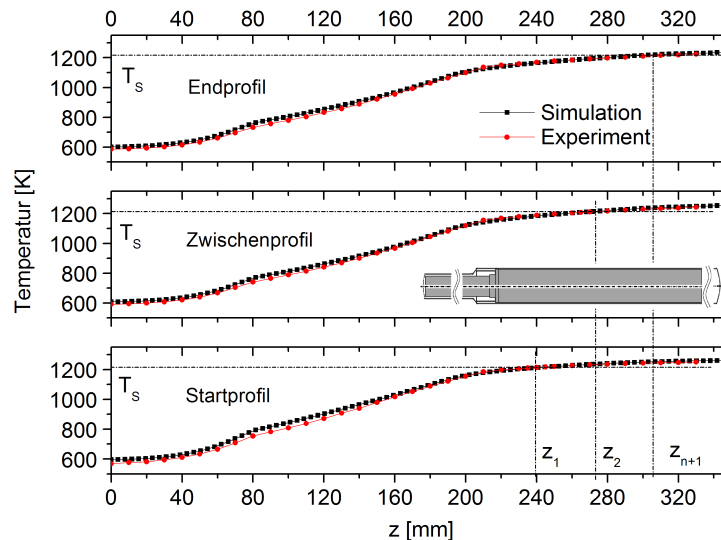


Abbildung 5.12.: Vergleich gemessener und berechneter axialer Temperaturprofile. Es sind auszugsweise das Start,- Zwischen- und Endprofil dargestellt.

5.3.3.2. Zeitaufgelöste Temperaturmessungen

Eine weitere Methode zur Validierung von Ofenmodellen besteht in der Durchführung zeitaufgelöster Temperaturmessungen. Das Thermoelement wird in der Dummyampulle an einem bestimmten Ort fixiert. Anschließend startet man das thermische Regime für den entwickelten Züchtungsprozess anhand eines Vorversuches und zeichnet den Temperaturverlauf in Abhängigkeit von der Prozesszeit auf. Dieser Versuch lässt sich für verschiedene Positionen des Thermoelementes wiederholen. Diese Methodik erlaubt einen Vergleich zwischen Simulation und Experiment über den gesamten Züchtungsablauf. Abbildung 5.13 zeigt das Ergebnis einer solchen Messung. Dargestellt ist die gemessene Temperatur an verschiedenen axialen Positionen in der Dummyampulle. Der unterste Messpunkt charakterisiert die Ankeimposition im Kristallzüchtungsexperiment und der oberste das Ende des Kristalls. Zwischen den beiden Messpunkten wurden jeweils Messungen in einem Abstand von 1 cm durchgeführt. Der Verlauf von experimenteller und berechneter Temperatur stimmt auch hier gut überein. Die maximale Abweichung beträgt 4 K.

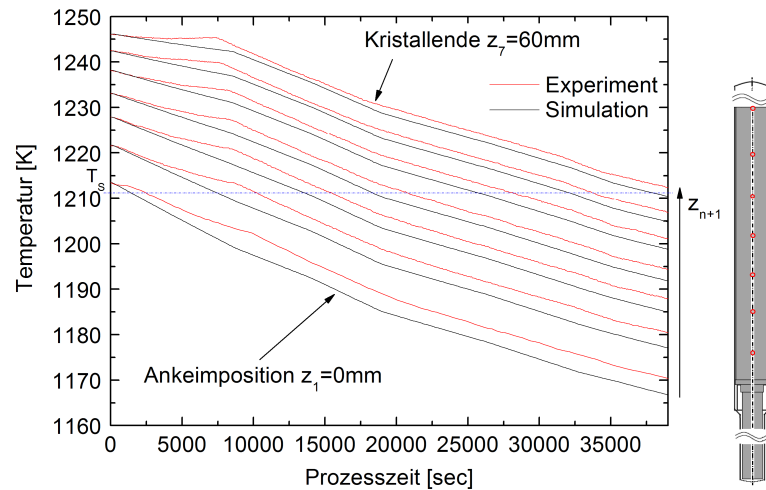


Abbildung 5.13.: Vergleich zwischen berechneter und gemessener Temperatur an verschiedenen axialen Positionen in der Dummyampulle

5.3.3.3. Validierung durch Kristallzüchtungsexperimente

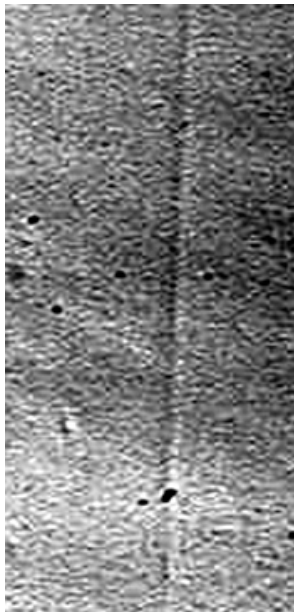


Abbildung 5.14.: Markierung einer Phasengrenze durch RMF-Pulse

Die im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Testmessungen ermöglichen bereits einen weitgehenden Test des Ofenmodells. Im realen Züchtungsprozess werden jedoch noch Tiegel, Kristall und Schmelze eingeführt. Die thermischen Eigenschaften dieser Einsatzstoffe sind nahe dem Schmelzpunkt des zu züchtenden Materials nur schwierig zu bestimmen. Es werden daher Werte verwendet, die an Messwerte bei niedrigen Temperaturen angepasst und zum Schmelzpunkt hin extrapoliert werden.

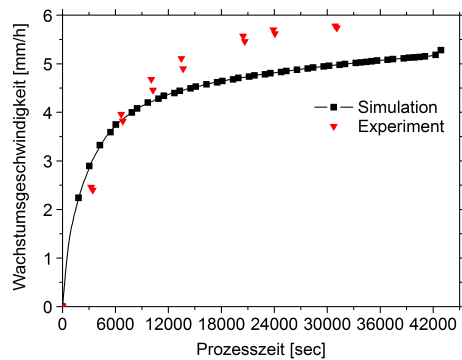
Zur Überprüfung des Modells bieten sich Experimente an, bei denen zu bestimmten Zeitpunkten eine Phasengrenze markiert wird. Diese werden nach der Züchtung sichtbar gemacht und erlauben den Vergleich der tatsächlichen und der berechneten Wachstumsgeschwindigkeit. Die Durchführung eines solchen Markierungsexperiments ist der strengste Test, den man zur Validierung des Modells heranziehen kann, gleichzeitig aber auch einer der aufwändigsten.

Nach den in Abbildung 5.15 vorgestellten Prozessen, wurden Kristalle gezüchtet, in denen die Phasengrenze durch kurze RMF-Pulse markiert wurde. Das Zuschalten des RMF's bewirkt eine Veränderung der Konvektionsverhältnisse in der Schmelze. Während des Zuschaltens ändern sich dadurch die Dicke der Konzentrationsgrenzschicht und damit auch der effektive Verteilungskoeffizient des Dotierstoffes Gallium. Dies führt während der Zuschaltphase zu einem

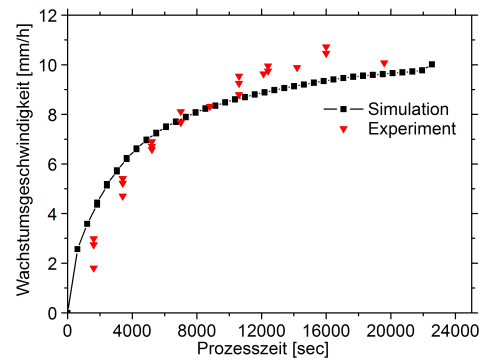
veränderten Dotierstoffeinbau in den Kristall, was sich als Dotierstoffstreifen abzeichnet, siehe Abbildung 5.14.

Nach dem Prozess werden polierte Längsscheiben des Kristalls durch eine geeignete Ätztechnik sichtbar gemacht, die empfindlich auf Variationen der Dotierstoffkonzentration reagiert. Die verwendete Ätztechnik ist in Abschnitt 5.6.3.1 näher beschrieben. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Auswertung von axialen Konzentrationsprofilen, die mittels Widerstandsmessung oder Fourier-Transformations-IR-Spektrometrie bestimmt werden können. Nähere Ausführung zu den Messverfahren befinden sich in Abschnitt 5.6.3.2.2. Aus den dort lokalisierten Positionen der Phasengrenze kann die tatsächliche Wachstumsgeschwindigkeit bestimmt werden.

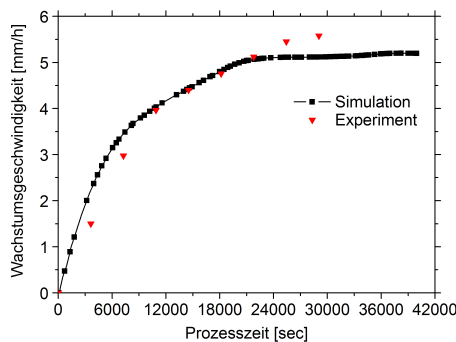
Die Abbildungen 5.15 a und b zeigen die berechneten und experimentell ermittelten Wachstumsgeschwindigkeiten für einen VGF-Standardprozess. Für diesen Prozess wird



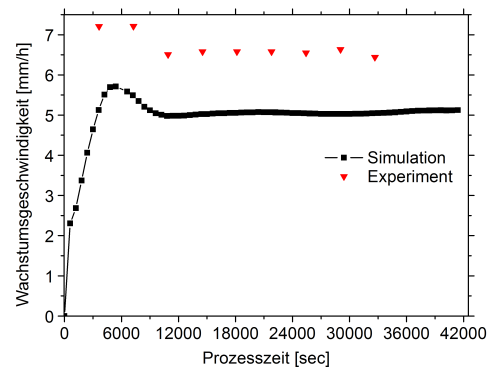
(a) Versuch 1: für eine konstante Abkühlrate von 6 mm h^{-1}



(b) Versuch 2: für eine konstante Abkühlrate von 12 mm h^{-1}



(c) Versuch 3: Prozess zur Erzielung einer konstanten Wachstumsgeschwindigkeit von 5 mm h^{-1}



(d) Versuch 4: optimierter Prozess zur Erzielung einer konstanten Wachstumsgeschwindigkeit von 5 mm h^{-1}

Abbildung 5.15.: Vergleich von experimentell ermittelter und berechneter Wachstumsgeschwindigkeit für vier verschiedene thermische Regime

lediglich das Start- und Endprofil vorgegeben sowie die Geschwindigkeit (Abkühlrate), mit der das Temperaturprofil durch den Ofen verschoben wird. Die Solltemperaturen in Abhängigkeit von der Prozesszeit sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst. Der Verlauf der

5. Züchtung von Ga-dotierten Germaniumkristallen nach dem VGF-Verfahren mit RMF

Prozesszeit [sec]	T [K] Z1	T [K] Z2	T [K] Z3	T [K] Z4	T [K] Z5	T [K] Z6	T [K] Z7
Versuch 1:							
0	673.15	1053.15	1153.15	1253.15	1273.15	1273.15	1263.15
67600	673.15	1053.15	1093.15	1153.15	1253.15	1253.15	1273.15
Versuch 2:							
0	673.15	1053.15	1153.15	1253.15	1273.15	1273.15	1263.15
33800	673.15	1053.15	1093.15	1153.15	1253.15	1253.15	1273.15
Versuch 3:							
0	523.15	1079.15	1164.15	1262.15	1284.15	1285.15	1275.15
8610	551.15	1029.15	1133.15	1239.15	1306.15	1321.15	1315.15
13830	552.15	1022.15	1128.15	1231.15	1300.15	1316.15	1310.15
18864	550.15	1016.15	1119.15	1223.15	1295.15	1311.15	1305.15
25860	550.15	1010.15	1113.15	1215.15	1290.15	1307.15	1301.15
32478	543.15	1004.15	1105.15	1208.15	1285.15	1303.15	1296.15
35232	543.15	1010.15	1103.15	1205.15	1280.15	1299.15	1292.15
40266	543.15	1005.15	1099.15	1201.15	1277.15	1295.15	1288.15
Versuch 4:							
0	523.15	1079.15	1164.15	1262.15	1284.15	1285.15	1275.15
3921	551.15	1029.15	1133.15	1239.15	1306.15	1321.15	1315.15
8262	548.21	1029.54	1132.34	1237.85	1305.17	1320.76	1313.29
12559	552.15	1022.15	1128.15	1231.15	1300.15	1316.15	1310.15
19578	550.15	1016.15	1119.15	1223.15	1295.15	1311.15	1305.15
26574	550.15	1010.15	1113.15	1215.15	1290.15	1307.15	1301.15
33192	543.15	1004.15	1105.15	1208.15	1285.15	1303.15	1296.15
35946	543.15	1010.15	1103.15	1205.15	1280.15	1299.15	1292.15
40980	543.15	1005.15	1099.15	1201.15	1277.15	1295.15	1288.15

Tabelle 5.2.: Thermische Prozessdaten der vier untersuchten Züchtungsversuche

Wachstumsgeschwindigkeit für die Versuche 1 und 2 zeigt, dass die Position der Phasengrenze prinzipiell der Schmelzisotherme an den Heizern nacheilt. Die Wachstumsgeschwindigkeit steigt exponentiell an, erreicht aber nie die Wachstumsgeschwindigkeit, welche der vorgegebenen Abkühlrate entspricht. Eine mögliche Ursache ist der Aufstau latenter Wärme vor der Phasengrenze. Die dort aufgestaute Wärme führt dann zum Rückschmelzen bereits erstarrter Bereiche.

Um die Wärmeableitungsbedingungen während der Züchtung zu verbessern, wurde der evakuierte Leerraum (Vakuum) unterhalb des Graphitstopfens der Standardzüchtungsampulle um einen Graphitstab erweitert (siehe Abbildung 5.7 a). Der Graphitstab ist mit dem Graphitstopfen verschraubt und steht somit direkt in Kontakt mit dem Kristall. Die während der Kristallisation abzuführende Wärme kann somit über den Graphitstab bis in die Heizzone Z1 abgeleitet werden. Für diese Ampullenkonfiguration wurde unter Vorgabe einer konstanten Wachstumsgeschwindigkeit von 5 mm h^{-1} ein optimiertes Temperaturregime berechnet. Mit Hilfe der aus der inversen Simulation gewonnenen Temperaturdaten und Festlegung der Zeitschrittweite zwischen den einzelnen Temperaturprofilen (siehe Tabelle 5.2) ergibt sich in einem ersten Optimierungsschritt ein Prozess, mit der in Abbildung 5.15 c dargestellten Wachstumsgeschwindigkeit. Die geforderte konstante Wachstumsgeschwindigkeit wird hier allerdings erst nach 22000 sec erreicht. Durch Verkürzung der Zeitschrittweite zwischen den einzelnen Temperaturprofilen für den Zeitbereich, in dem die Wachstumsgeschwindigkeit ansteigt ($t = 0$ bis 22000 sec), kann die

Wachstumsgeschwindigkeit auf die geforderten 5 mm h^{-1} angepasst werden. Das Ergebnis dieses zweiten Optimierungsschrittes zeigt Abbildung 5.15 d. Die Wachstumsgeschwindigkeit erreicht nach einem kurzen Überspringen den geforderten Wert bereits nach 9600 sec und bleibt dann während der gesamten Züchtung konstant. Der optimierte Verlauf der Solltemperaturen für diesen Prozess ist ebenfalls in Tabelle 5.2 dargestellt.

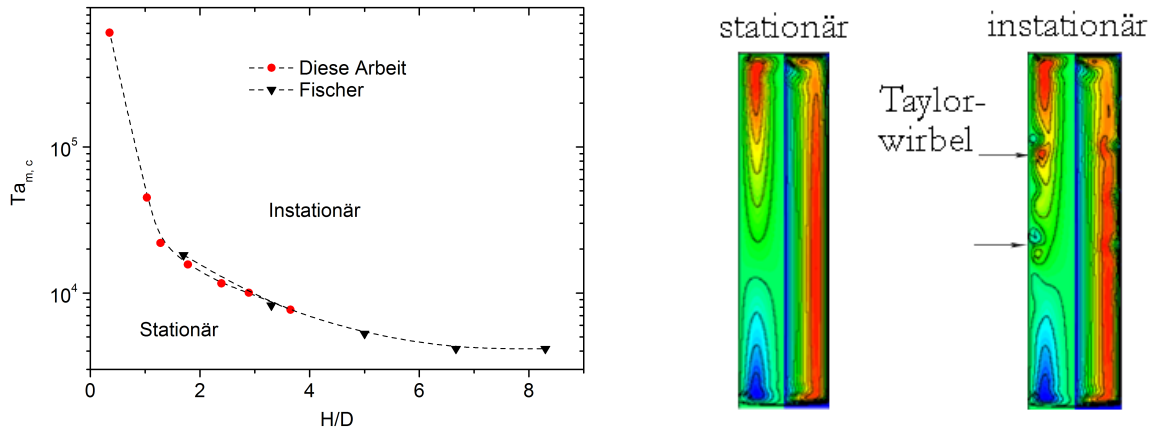
Der Vergleich der experimentell und numerisch bestimmten Wachstumsgeschwindigkeit zeigt eine gute Übereinstimmung. Die maximale Abweichung beträgt 1.6 mm h^{-1} für den Versuch 4 in Abbildung 5.15 d. Prinzipiell liegen die experimentell ermittelten Wachstumsgeschwindigkeiten höher als die numerisch berechneten. Es wird ebenfalls deutlich, dass die Wachstumsgeschwindigkeiten bei Wiederholung eines Züchtungsversuches unter gleichen thermischen Prozessbedingungen ebenfalls schwanken. Dies wird besonders deutlich bei Betrachtung des Versuches 2 in Abbildung 5.15 b. Die dort experimentell bestimmten Wachstumsgeschwindigkeiten schwanken innerhalb thermisch identischer Versuche. Die maximale Abweichung beträgt 1.18 mm h^{-1} .

5.4. Numerische Simulation RMF-induzierter Strömung

5.4.1. Übergang von stationären zu instationären Strömungsbedingungen

Bei der Züchtung von Kristallen unter Einfluss eines RMF stellt sich die Frage nach der Wahl der optimalen Magnetfeldparameter. Überschreitet die magnetische Taylorzahl Ta_m einen kritischen Wert $Ta_{m,c}$, kommt es an der Tiegelwand zur Ausbildung von so genannten Taylorwirbeln. Die Entstehung von Taylorwirbeln ist charakteristisch für das Einsetzen instationärer Strömungsbedingungen [DB99]. Diese sind in der Kristallzüchtung unerwünscht, da sie die Eigenschaften des Kristalls negativ beeinflussen. Eine mögliche Folge wären beispielsweise Dotierstoffschwankungen im μm -Bereich. Die Optimierung der Kristalleigenschaften mittels RMF erfordert deshalb die Kenntnis des Prozessfensters, in dem gezüchtet werden kann, ohne die Kristalleigenschaften negativ zu beeinflussen.

Den Ausgangspunkt der numerischen Strömungssimulation stellt das thermische Regime für Versuch 2 aus Abbildung 5.15 b dar. Die kritische magnetische Taylorzahl hängt vom Aspektverhältnis H/D der Schmelze ab. Aus diesem Grund werden die Berechnungen für verschiedene Schmelzhöhen durchgeführt. Ausgehend von der Berechnung der Auftriebskonvektion wird dann das Magnetfeld zugeschaltet. Die Magnetfeldparameter werden solange erhöht, bis sich erste Taylorwirbel an der Tiegelwand ausbilden, siehe Abbildung 5.16 b. Abbildung 5.16 a fasst die Ergebnisse der Berechnungen in einem Stabilitätsdiagramm zusammen. Diese Ergebnisse zeigen allgemein, dass bei der Entwicklung eines Kristallzüchtungsprozesses mit rotierendem Magnetfeld bei der Auslegung des Magnetfeldes die aktuelle Schmelzhöhe zu jedem Zeitpunkt der Züchtung berücksichtigt werden muss, um optimale Werte für die magnetische Taylorzahl Ta_m zu erreichen.



(a) Kritische magnetische Taylorzahl in Abhängigkeit vom Aspektverhältnis der Schmelze und Vergleich mit Resultaten aus [Fis01] (b) Typische Strömungsbilder für stationäre und instationäre Strömungsbedingungen (linke Hälfte: meridionale Geschwindigkeit, rechte Hälfte: azimuthale Geschwindigkeit)

Abbildung 5.16.: Übergang von stationären zu instationären Strömungsbedingungen

5.4.2. Vergleich von Auftriebs- und RMF-induzierter Konvektion

In diesem Abschnitt erfolgt eine Abschätzung der durch RMF zu erwartenden Geschwindigkeitsbeträge in der Schmelze. Ausgehend von verschiedenen Schmelzhöhen, die verschiedene Stadien des Züchtungsprozesses charakterisieren, erfolgen die Berechnungen jeweils für den Fall der Auftriebs- und RMF-induzierten Konvektion. Grundlage dieser Berechnungen ist wieder das thermische Regime für den Versuch 2 aus Abbildung 5.15 b. Die für die Simulation verwendeten Magnetfeldparameter orientieren sich an den Werten aus dem Stabilitätsdiagramm, Abbildung 5.16 a. Für eine maximale Durchmischung der Schmelze zu jedem Zeitpunkt der Züchtung wurden die Magnetfeldparameter kurz unterhalb der kritischen Taylorzahl ausgewählt. Die berechneten Stromlinienbilder und das jeweilige Temperaturfeld sind für beide Fälle im Anhang in den Abbildungen A.1 und A.2 dargestellt. In den Tabellen A.3 und A.4 befinden sich die entsprechenden Aspektverhältnisse und Magnetfeldparameter.

Charakteristisch für die Auftriebskonvektion sind zwei entgegengesetzt rotierende Konvektionszellen, die durch den radialen Temperaturgradienten in der Schmelze angetrieben werden. Auf halber Schmelzhöhe ändert sich das Vorzeichen des radialen Temperaturgradienten, womit sich schließlich die entgegengesetzte Strömungsrichtung der oberen Zelle ergibt. Ab einem Aspektverhältnis von $H/D = 1.06$ liegen nur noch radiale Temperaturgradienten mit positiven Vorzeichen in der Schmelze vor, die Strömungsverhältnisse werden nur noch durch eine Zelle dominiert.

Im Gegensatz zur Auftriebskonvektion bleiben für die RMF-induzierte Konvektion die beiden Konvektionszellen während der gesamten Zeit erhalten. Einen Vergleich der Strö-

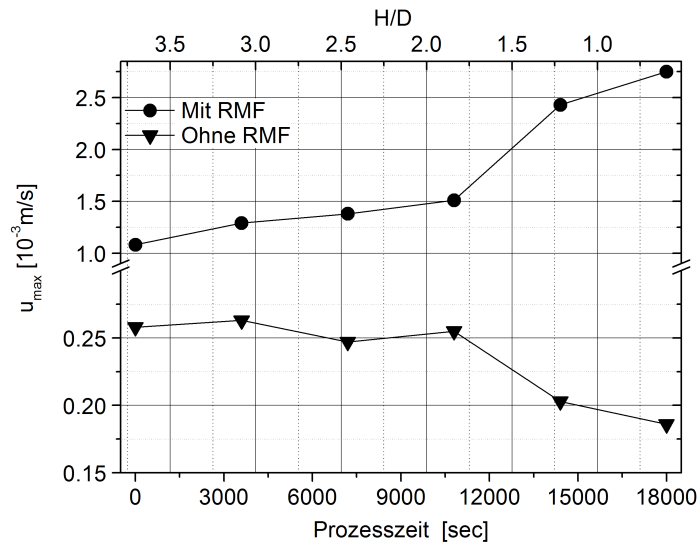


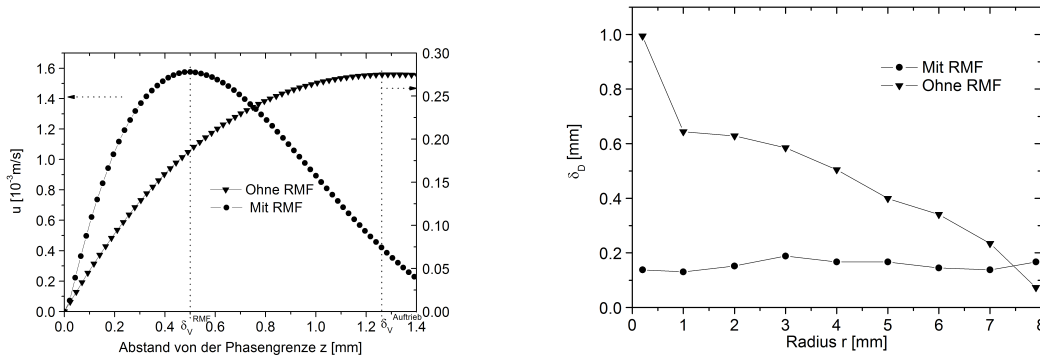
Abbildung 5.17.: Vergleich der maximalen radialen Geschwindigkeitsbeträge für den Fall der Auftriebskonvektion und den Fall der RMF-induzierten Konvektion für das thermische Regime aus Abbildung 5.15 b

mungsgeschwindigkeiten für den Fall der Auftriebs- und RMF-induzierten Konvektion zeigt Abbildung 5.17. Dargestellt sind jeweils die maximalen Strömungsgeschwindigkeiten der radialen Geschwindigkeitskomponente u unmittelbar vor der Phasengrenze. Zur Bestimmung dieser wurden axiale Geschwindigkeitsprofile bei $2/3R$ (Bereiche der Geschwindigkeitsmaxima) ausgewertet. Ein typisches axiales Geschwindigkeitsprofil ist in Abbildung 5.18 a dargestellt. Die radialen Geschwindigkeiten sind für die RMF-induzierte Konvektion um eine Größenordnung höher als für den Fall der Auftriebskonvektion. Für abnehmendes Aspektverhältnis kann diese durch das RMF sogar noch erhöht werden, wogegen die Strömungsgeschwindigkeiten für den Auftrieb abnehmen. Ursache für die Abnahme der Strömungsgeschwindigkeit während der Züchtung ist der steigende Einfluss der Reibungskräfte an der Tiegelwand, an der Phasengrenze und an der Abdeckung der Schmelzoberfläche. Durch kontinuierliches Erhöhen der magnetischen Taylorzahl während der Züchtung kann dem entgegengewirkt werden.

5.4.3. Abschätzung der Konzentrationsgrenzschichtdicke δ_D

Mit Hilfe der Prandtl'schen Grenzschichttheorie kann der Einfluss der RMF-induzierten Konvektion auf den Stofftransport von Gallium abgeschätzt werden. Ausgehend von der Dicke der Impulsgrenzschicht δ_ν kann mit Hilfe von Gleichung 2.2.1 die Ausdehnung der Konzentrationsgrenzschichtdicke δ_D über die Schmidtzahl bestimmt werden. Zur Ermittlung der Impulsgrenzschichtdicke werden axiale Profile der radialen Geschwindigkeitskomponente ausgewertet. Abbildung 5.18 a zeigt die Geschwindigkeitsprofile für Auftriebs- und RMF-induzierte Konvektion. Wie bereits im vorherigen Abschnitt beschrieben, sind

für die RMF-induzierte Konvektion die Geschwindigkeiten um eine Größenordnung höher als für den Fall der Auftriebskonvektion. Außerdem wird für die RMF-induzierte Konvektion das Maximum der Geschwindigkeit in Richtung Phasengrenze verschoben. Die ermittelte Impulsgrenzschichtdicke beträgt $\delta_v=0.5$ mm für RMF-induzierte Konvektion und $\delta_v=1.27$ mm für Auftriebskonvektion.



(a) Axialer Verlauf der radialen Geschwindigkeitskomponente vor der Phasengrenze für Auftriebs- und RMF-induzierte Konvektion bei 2/3 des Radius (b) Vergleich der Konzentrationsgrenzschichtdicke für Auftriebs- und RMF-induzierte Konvektion in Abhängigkeit vom Radius

Abbildung 5.18.: Einfluss des RMF's auf die Strömungsverhältnisse vor der Phasengrenze und Abschätzung der daraus resultierenden Stofftransportverhältnisse für die beiden Fälle aus Abbildung A.3 a und A.4 b

Die daraus resultierende Verteilung der Konzentrationsgrenzschichtdicke in Abhängigkeit vom Kristallradius erhält man durch Bestimmung der Impulsgrenzschichtdicke an verschiedenen radialen Positionen vor der Phasengrenze. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.18 b dargestellt. Für den Fall der Auftriebskonvektion nimmt die Konzentrationsgrenzschichtdicke zur Kristallmitte hin deutlich zu. Im Gegensatz dazu bleibt für den Fall der RMF-induzierten Konvektion die Konzentrationsgrenzschichtdicke konstant. Die Ausdehnung der Randschicht ist ebenfalls reduziert. Für die Züchtung mit RMF würde man dementsprechend eine verbesserte radiale Homogenität der Dotierstoffverteilung im Kristall erwarten und auf Grund der verringerten Konzentrationsgrenzschichtdicke einen verminderten Einbau des Dotierstoffs in den Kristall.

5.5. Transiente Berechnungen zum Stofftransport von Ga bei Auftriebskonvektion

5.5.1. Numerisches Modell

Die Berechnungen zur Dotierstoffverteilung von Gallium in Germanium werden mit Hilfe des CFD-Codes FLUENT durchgeführt. Im Gegensatz zum Softwarepaket CrysVUn erlaubt FLUENT die Berechnung eines vollständigen Kristallisationsprozesses unter Berücksichtigung des Stofftransports. Dazu wird das Erstarrungsmodell in Verbindung mit

dem Stofftransportmodell verwendet. Details zur Software und den verwendeten Modellen befinden sich in Abschnitt 4.6 oder in der weiterführenden Literatur. Eine Besonderheit des Modells ist, dass hier im Gegensatz zu CrysVUn für die Lösung der Navier-Stokes Gleichung nicht die Boussinesq-Approximation verwendet wird, sondern die Temperaturabhängigkeit der Dichte berücksichtigt wird. Einen Vergleich berechneter axialer Geschwindigkeitsprofile nach beiden Modellen zeigt Abbildung 5.19. Für beide Fälle liegen die

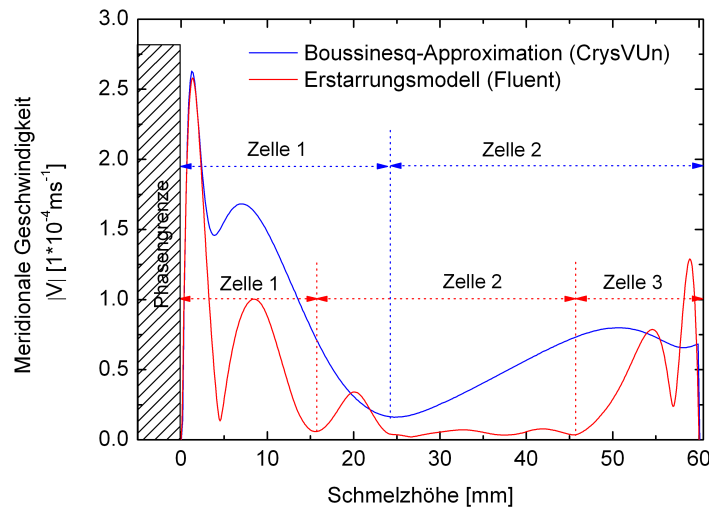
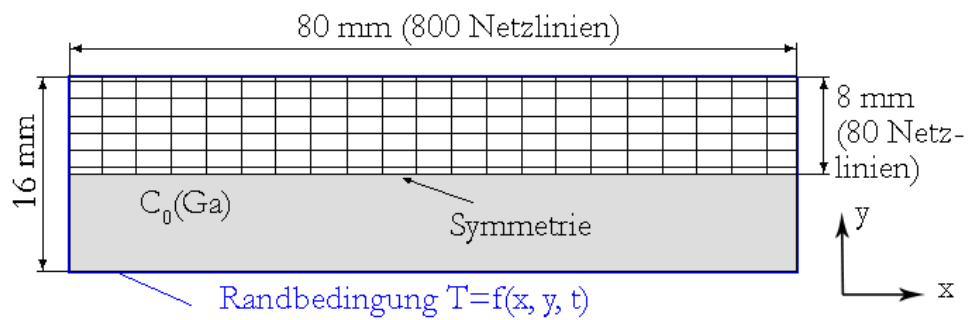


Abbildung 5.19.: Vergleich mittels FLUENT und CrysVUn berechneter axialer Geschwindigkeitsprofile

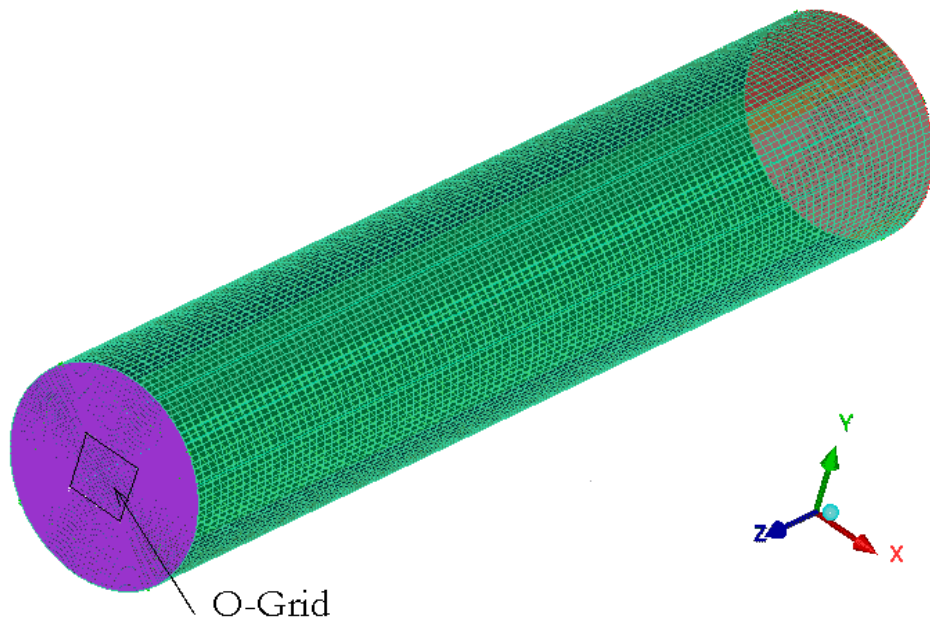
Geschwindigkeitsbeträge im Bereich gleicher Größenordnung. Unmittelbar vor der Phasengrenze sind sie sogar identisch. Bei Betrachtung der Strömungsstruktur ergeben sich für das Erstarrungsmodell in FLUENT drei entgegengesetzt rotierende Konvektionszellen (siehe bspw. Abbildung 5.22 a), wogegen für die Boussinesq-Approximation in CrysVUn die Strömung durch zwei Konvektionszellen angetrieben wird (siehe bspw. Abbildung A.1 a).

Für die Berechnungen zum Stofftransport ist es ausreichend, nur das Schmelzvolumen und den Kristall zu betrachten. In einer ersten Variante wurde ein axialsymmetrisches Modell der Kristallgeometrie erstellt. Abbildung 5.20 a zeigt schematisch das numerische Modell und das generierte Netz.

Zur Auflösung der Phasengrenzform und der Grenzschichten vor der Phasengrenze bedarf es eines sehr feinen Netzes. Der Netzlinienabstand beträgt 0.1 mm. Die thermischen Randbedingungen an der äußeren Begrenzung des Kristalls werden aus der globalen thermischen Simulation des VGF-Prozesses übernommen. Standardmäßig ist es in FLUENT nicht möglich, skalare Größen an Wänden zu definieren, die gleichzeitig vom Ort und der Zeit abhängig sind. Die Lösung des Problems erfolgt durch Implementierung einer UDF (User Defined Function). Der dazugehörige Quellcode ist in Abschnitt A.3.1 aufgeführt. Für die Berechnung der Dotierstoffverteilung muss des Weiteren eine Anfangsbedingung



(a) Axialsymmetrisches Modell der Schmelzregion und schematische Darstellung des generierten Netzes einschließlich der implementierten Randbedingungen



(b) 3d-Modell der Schmelzregion und generiertes Netz mit O-Grid

Abbildung 5.20.: Verwendete Modelle zur Berechnung der Dotierstoffverteilung im Kristall

definiert werden. Zu Beginn der Kristallisation $t = 0$ gilt die Annahme, dass der Dotierstoff homogen mit der Ausgangskonzentration C_0 in der Schmelze verteilt ist.

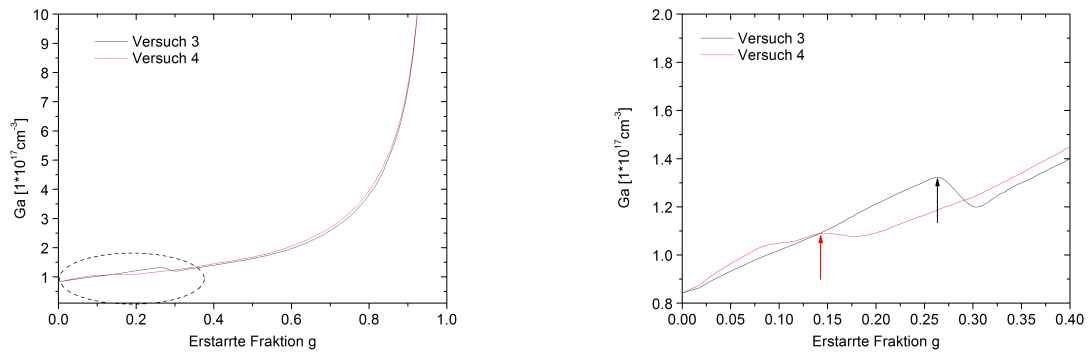
Zur Überprüfung der Gültigkeit axialsymmetrischer Modelle für die hier beschriebene Problematik wurde zusätzlich ein 3d-Modell der Kristallgeometrie erstellt. Die vernetzte Geometrie ist in Abbildung 5.20 b dargestellt. Da es sich hier um eine zylindrische Geometrie handelt, bietet sich die Vernetzung durch ein sogenanntes O-Grid an. Mit Hilfe des O-Grids erzwingt man einen annähernd senkrechten Verlauf der Netzlinien zueinander, so dass die Hexaeder nur wenig von der kubischen Form abweichen. Die Netzauflösung entspricht der aus dem axialsymmetrischen Modell. Das ergibt eine Gesamtzahl von 5120000 Volumenelementen. Die transienten Berechnungen erfolgen für die thermischen Regime der Versuche 3 und 4 aus Abbildung 5.15 c und d. Für die Berechnung eines vollständigen Kristallisationsprozesses wird ca. vier Wochen Rechenzeit auf zwei CPU's benötigt. Die maximal zulässige Zeitschrittweite beträgt unter Beachtung des Courant-Kriteriums $\Delta t = 0.2 \text{ sec}$.

5.5.2. Axiale Segregation

In Abbildung A.3 sind die Ergebnisse der transienten Berechnung zur Galliumverteilung für ausgewählte Prozesszeitpunkte dargestellt. Die vorgestellten Ergebnisse beziehen sich auf das thermische Regime aus Versuch 4. Die linke Bildhälfte zeigt die Stromlinienfunktion, in der rechten Bildhälfte ist die Galliumverteilung dargestellt. Man erkennt deutlich, dass die Konzentrationsisolines sich bevorzugt im Bereich der Kristallmitte verdichten. Die entsprechenden Prozesszeitpunkte und die maximalen meridionalen Geschwindigkeitsbeträge sind in Tabelle A.5 zusammengefasst.

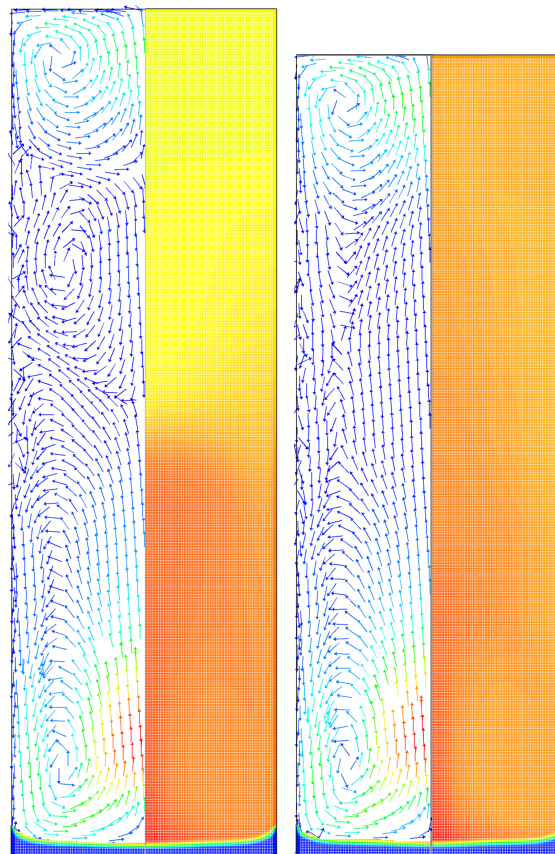
In Abbildung 5.21 a sind die berechneten axialen Konzentrationsprofile für die beiden thermischen Regime der Versuche 3 und 4 dargestellt. Der Konzentrationsverlauf entspricht prinzipiell dem Verlauf der Scheil'schen Kurve für Gleichgewichtsverteilungskoeffizienten $k_0 < 1$.

Beide Kurven zeigen ähnliche Konzentrationsverläufe. Ein deutlicher Effekt im Verlauf der Konzentrationsprofile zeigt sich für den Anfangsbereich der Kristalle, dargestellt in einem vergrößerten Ausschnitt in Abbildung 5.21 b. Für beide Profile erkennt man einen kurzzeitigen Einbruch im Konzentrationsverlauf. Dieser Effekt ist für den Versuch 3 sehr deutlich ausgeprägt. Ursache für diesen Einbruch sind die vorherrschenden Strömungsmodi in der Schmelze. Betrachtet man die Strömungsbilder vor und nach dem Einbruch, wird folgender Effekt, dargestellt in Abbildung 5.22, sichtbar: Die Schmelzströmung wird zu Beginn durch drei Konvektionszellen angetrieben. Zwischen den Konvektionszellen wird kein Gallium ausgetauscht, so dass sich Gallium nur in dem Bereich der Konvektionszelle oberhalb der Phasengrenze anreichert. Die Schmelze ist in diesem Zustand schlecht durchmischt. Anschließend beginnen sich die drei Konvektionszellen zu einer gemeinsamen Zelle zu vereinigen. Das sich zuerst in der Konvektionszelle oberhalb der Phasengrenze angereicherte Gallium dringt nun allmählich in den verarmten Bereich der Schmelze vor, was



(a) Axiale Konzentrationsprofile für die Versuche 3 und 4
(b) Ausschnitt aus dem Bereich der Konzentrationsprofile für eine erstarrte Fraktion $g = 0$ bis 0.4

Abbildung 5.21.: Vergleich berechneter axialer Konzentrationsprofile der Versuche 3 und 4 bei $r = 4 \text{ mm}$



(a) Vor dem Konzentrationseinbruch
(b) Nach dem Konzentrationseinbruch

Abbildung 5.22.: Einfluss der Strömungsmodi auf die Galliumverteilung in der Schmelze für den Versuch 3

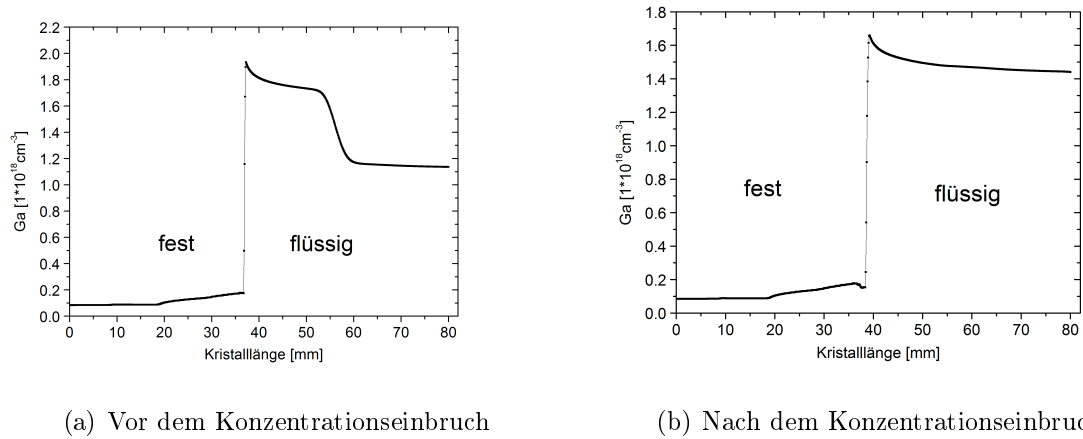


Abbildung 5.23.: Axiales Konzentrationsprofil im Kristall und in der Schmelze bei $r = 4$ mm für den Versuch 3

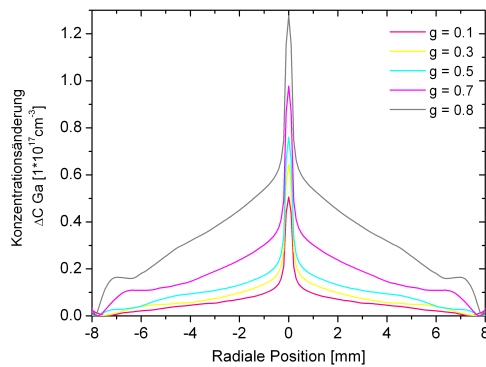
zu einer sprunghaften Abnahme der Konzentration vor der Phasengrenze und schließlich im Kristall führt. Die Schmelze ist nun vollständig durchmischt. Der Effekt wird ebenfalls deutlich, in dem man axiale Konzentrationsprofile in der Schmelze vor und nach dem Konzentrationseinbruch miteinander vergleicht, siehe Abbildung 5.23.

Der beschriebene Umschlag der Strömungsmodi wurde für den Versuch 3 zum Zeitpunkt $t = 15000$ bis 16000 sec beobachtet. Der selbe Effekt tritt auch bei Versuch 4 auf, jedoch auf Grund der höheren Wachstumsgeschwindigkeit schon bei $t = 8400$ bis 8600 sec. Der Umschlag läuft dementsprechend schneller ab als in Versuch 3. Bezieht man die zeitlichen Verläufe der Wachstumsgeschwindigkeit mit in die Betrachtung ein (Abbildung 5.15 c und d), dann entsprechen die Umschlagspunkte in etwa den Zeitpunkten, an denen die Wachstumsgeschwindigkeit einen konstanten Wert von 5 mm h^{-1} erreicht. Für eine konstante Wachstumsgeschwindigkeit ist der Betrag der an latenter Wärme pro Zeiteinheit entsteht, im Gegensatz zu einer ansteigenden Wachstumsgeschwindigkeit, ebenfalls konstant. Somit ergibt sich für die Wärmefflussbilanz ein Gleichgewicht. Eine mögliche Folge der dadurch veränderten thermischen Bedingungen in der Schmelze wäre, dass der radiale Temperaturgradient für das gesamte Schmelzvolumen nach außen gerichtet ist und nicht wie für den Fall einer ansteigenden Wachstumsgeschwindigkeit das Vorzeichen wechselt. Aufgrund des nach außen gerichteten radialen Temperaturgradienten wird die Schmelze nur durch eine Konvektionszelle angetrieben.

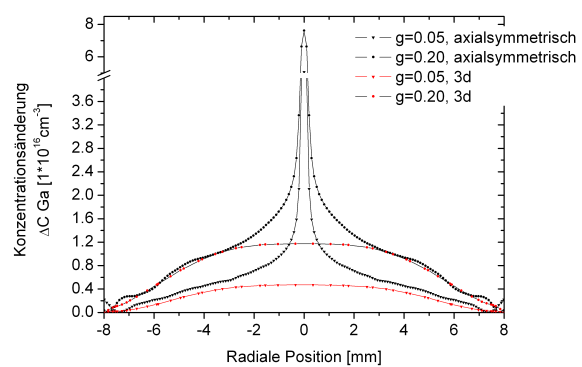
Da für den Versuch 3 die Konzentration im Bereich $g < 0.26$ höher liegt als in Versuch 4, ist die Schmelze bereits um einen gewissen Betrag an Gallium verarmt. Aus diesem Grund verläuft die Konzentration im Anschluss an den Konzentrationseinbruch unterhalb der Kurve für Versuch 4. Die maximale Differenz beträgt $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ Galliumatome. Nicht dargestellt ist der Konzentrationsverlauf für $g > 0.92$, da dort die Konzentration sehr stark ansteigt. Die maximale Konzentration beträgt in diesem Bereich $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ Galliumatome, liegt also noch unterhalb der Löslichkeitsgrenze von Gallium in Germanium.

5.5.3. Radiale Segregation

Aus der berechneten Galliumverteilung im vollständig erstarrten Kristall kann anhand von Konzentrationsprofilen die radiale Segregation bestimmt werden. Abbildung 5.24 a zeigt die radiale Konzentrationsänderung an verschiedenen Positionen des Kristalls, berechnet für den Versuch 4. Mit fortschreitender Erstarrung nimmt die radiale Segregation zu. Die Konzentration steigt zur Kristallmitte hin an, da in diesen Bereichen die Strömungsgeschwindigkeiten beträchtlich abnehmen. Das entspricht den Ergebnissen zur Abschätzung des radialen Verlaufes der Konzentrationsgrenschichtdicke aus Abschnitt 5.4.3. Für den Versuch 3 ergeben sich analog die gleichen radialen Verläufe. Das heißt, die unterschiedlichen Anstiege der Wachstumsgeschwindigkeit haben, laut den Berechnungen, keinerlei Einfluss auf die radiale Segregation.

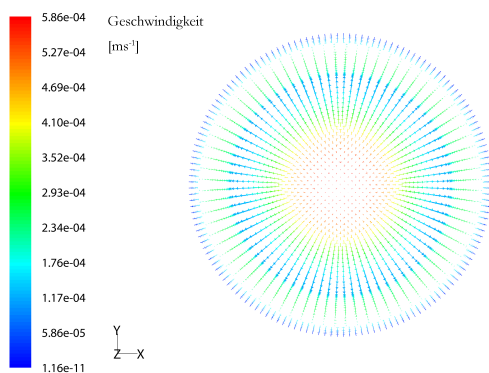


(a) Radiale Konzentrationsänderung in Abhängigkeit von der erstarrten Fraktion

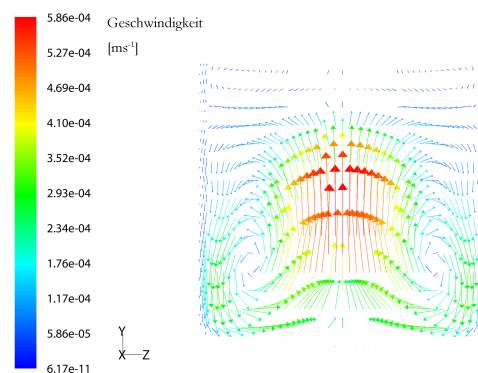


(b) Vergleich berechneter radialer Konzentrationsprofile nach dem axialsymmetrischen und 3d-Modell

Abbildung 5.24.: Radiale Konzentrationsprofile berechnet für den Versuch 4 und deren Überprüfung durch das 3d-Modell



(a) Strömungsvektoren in der x-y-Ebene unmittelbar vor der Phasengrenze



(b) Strömungsvektoren in der y-z-Ebene unmittelbar vor der Phasengrenze

Abbildung 5.25.: Strömungsverhältnisse vor der Phasengrenze aus Vergleichsrechnungen mit dem 3d-Modell

Ungewöhnlich stark ausgeprägt erscheinen die Konzentrationsmaximas an der Symmetrieachse. Die Überprüfung dieser Ergebnisse durch 3d-Vergleichsrechnungen zeigt, dass die Strömungsgeschwindigkeiten an der Phasengrenze zur Symmetrieachse hin wieder zunehmen, Abbildung 5.25. Dadurch kann der Konzentrationsaufstau in diesem Bereich besser abgetragen werden. Die Annahme axialsymmetrischer Strömung, zur Betrachtung der radialen Segregation, ist dem zu Folge nicht im vollen Umfang gewährleistet. In Abbildung 5.24 b sind die Ergebnisse zur radialen Segregation, berechnet mit dem axialsymmetrischen und dem 3d-Modell, gegenüber gestellt.

5.6. Durchführung der Kristallzüchtungsexperimente

5.6.1. Präparation der Einsatzstoffe

Alle Tiegel- und Graphiteinbauten werden mit Hilfe des Neutralreinigers Elma Clean (Hersteller Elma) bei 60 bis 70 °C entfettet, danach in Königswasser für eine Stunde ausgekocht. Anschließend werden diese Teile in deionisiertem (seralpur), destilliertem Wasser im Ultraschallbad für etwa 2 Stunden gereinigt. Nach abgeschlossener Vakuumtrocknung werden die Einbauten unter einem Vakuum von 10^{-2} mbar bei 900 °C ausgeglüht. Die Quarzglasteile werden jeweils 1 Stunde in deionisiertem (seralpur), destilliertem Wasser ausgekocht. Nach abgeschlossener Vakuumtrocknung werden die Quarzglasteile unter einem Vakuum von 10^{-2} mbar bei 1000 °C ausgeglüht.

Der Germaniumeinkristall wird mit einer Lösung, bestehend aus fünf Teilen HNO_3 , drei Teilen HF und drei Teilen CH_3COOH , auf Tiegelgröße geätzt und von Säure freigewaschen. Ist der Kristall passend, wird das obere Ende von Hand abgeschliffen, so dass der Deckel den Kristall abschließen kann. Abschließend wird der Kristall auf Länge geschliffen, kurz geätzt und nochmals von Säure freigewaschen. Der Tiegel und alle anderen Einbauten werden unter Reinraumbedingungen (RR-Kl. 100) in die Ampulle eingesetzt. Diese wird nachfolgend auf einen Enddruck von 10^{-6} bis 10^{-7} mbar evakuiert und verschlossen.

5.6.2. Beschreibung der durchgeführten Versuche

Im Kapitel globale Modellierung wurde bereits im Detail beschrieben, wie die Prozessentwicklung mittels numerischer Modellierung durchgeführt wurde. Die entwickelten Züchtungsprozesse werden anhand der bestimmten Prozessparameter experimentell umgesetzt. Tabelle 5.3 gibt einen Überblick über die durchgeführten Versuche.

Versuch 3 stellt den Ausgangsprozess dar, der direkt mit Hilfe der inversen Simulation bestimmt wurde. In diesem Versuch steigt die Wachstumsgeschwindigkeit langsam bis auf den geforderten Wert von 5 mm h^{-1} an. Versuch 4 ergibt sich durch weitere Optimierung des thermischen Regimes. Hier erreicht die Wachstumsgeschwindigkeit annähernd zu Beginn den geforderten Wert. Beide Versuche ermöglichen Untersuchungen zum Einfluss der Wachstumsgeschwindigkeit auf die Segregation. Versuch 4a basiert auf dem optimierten thermischen Regime aus Versuch 4 in Kombination mit einem RMF. Die op-

Versuchsbezeichnung	Merkmale	Wachstumsgeschwindigkeit	thermisches Regime
3	Ausgangsprozess	Abb. 5.15 c	Tab. 5.2
4	optimierter Prozess	Abb. 5.15 d	Tab. 5.2
4a	optimierter Prozess mit RMF	Abb. 5.15 d Abb. 5.26	Tab. 5.2

Tabelle 5.3.: Übersicht über die durchgeführten Züchtungsexperimente

timalen Magnetfeldparameter wurden in Abschnitt 5.4.1 bestimmt. Für einen maximalen Durchmischungseffekt der Schmelze während des gesamten Züchtungsprozesses wurden die Magnetfeldparameter leicht unterhalb der kritischen magnetischen Taylorzahl ausgewählt. Das verwendete Magnetfeldregime in Abhängigkeit von der Prozesszeit ist in Abbildung 5.26 dargestellt. Die erforderlichen Magnetfeldstärken im Ofeninneren ergeben sich durch Anlegen des äußeren Magnetfeldes B_0 nach dem Diagramm in Abbildung 5.6. Die Frequenz ist während des gesamten Züchtungsprozesses konstant.

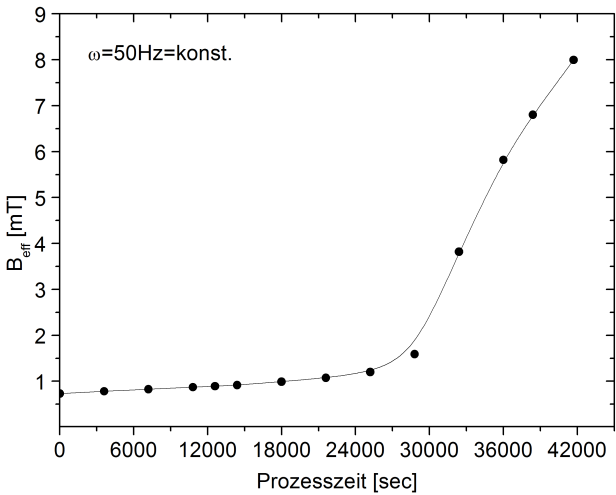


Abbildung 5.26.: Verlauf der effektiven Magnetfeldstärke in Abhängigkeit von der Prozesszeit für den Versuch 4a

5.6.3. Charakterisierung der gezüchteten Kristalle

5.6.3.1. Metallographische Charakterisierung

Die anschließende metallographische Auswertung der Kristalle umfasst die Probenpräparation und die optische Charakterisierung mittels Auflichtmikroskop. Hauptaugenmerk liegt auf der Sichtbarmachung von vorhandenen RMF-Markierungen und Striations. Daraus kann die Wachstumsgeschwindigkeit sowie die kritische Taylorzahl abgeschätzt werden. Die gezüchteten Kristalle werden axial in zwei Hälften gesägt. Eine Kristallhälfte

wird beginnend mit Schleifpapier der Körnung 800 bis 1200 geläppt und anschließend die Oberfläche auf $1 \mu\text{m}$ herunterpoliert. Zur Sichtbarmachung der Phasengrenze wird eine chemische Politurlösung bestehend aus 65%-iger HNO_3 und 40%-iger HF im Verhältnis 9 : 1, verwendet. Die Probe sollte etwa 7-10 min in der Säure verweilen. Eine Strukturätzung für ca. 30 min mit einer zusammengesetzten Lösung, bestehend aus 150 ml 65%-iger HNO_3 , 75 ml 40%-iger HF , 90 ml KMnO_4 (0.05n) und 25 ml 100%-iger CH_3COOH folgt, um eventuell vorhandene Markierungen und Striations sichtbar zu machen. Anschließend erfolgt das Ausmessen der Ankeimposition und eventuell vorhandener RMF-Markierungen unter dem Lichtmikroskop.

5.6.3.2. Elektrische Charakterisierung

5.6.3.2.1. Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration nach dem Prinzip des Hall-Effekts Dieses Verfahren wird zur Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration, der Ladungsträgerbeweglichkeit und der Leitfähigkeit von Halbleiterproben verwendet. Beim Hall-Effekt entsteht senkrecht zum von außen angelegten elektrischen Feld durch das gleichzeitig angelegte Magnetfeld ein elektrisches Querfeld, dass als Hallspannung U_H gemessen werden kann. Zwischen den beiden Seitenflächen der Probe stellt sich eine Hallspannung ein, für die gilt:

$$U_H = R_H \frac{IB}{d} \quad (5.3)$$

Unter der Voraussetzung des Vorhandenseins nur eines einzigen Trägertyps (p-Leitung) in der zu untersuchenden Probe gilt für den Hall-Koeffizienten R_H folgende Beziehung:

$$R_H = -\frac{r}{pe} \quad (5.4)$$

Der Hall-Faktor r hängt vom Streuungsmechanismus ab und kann in guter Näherung gleich eins gesetzt werden. Gleichung 5.4 gilt für homogene planparallele Proben.

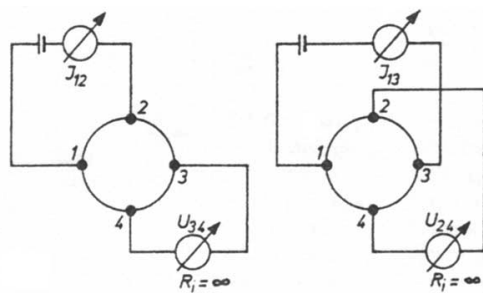


Abbildung 5.27.: Messanordnung nach der Methode von van der Pauw [Had72]

Zur Messung der Leitfähigkeit an planparallelen Proben wird die Methode von van der Pauw [Pau58] angewendet. Dazu wird die Probe an den vier Seitenflächen kontaktiert, das Prinzip ist in Abbildung 5.27 dargestellt. Durch Anlegen einer Spannung zwischen je zwei benachbarten Kontakten, wodurch über diese Kontakte der Strom $i_{n,m}$ ($n, m = 1, 2, 3, 4$: Nummerierung der Kontakte) fließt, und Messung der Potentialdifferenz zwischen den anderen beiden Kontakten kann die Leitfähigkeit nach Gleichung 5.3 bestimmt werden:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{1}{2} \left(\frac{U_{34}}{i_{12}} - \frac{U_{41}}{i_{23}} \right) f \left(\frac{U_{34}}{i_{12}}, \frac{U_{41}}{i_{23}} \right) \quad (5.5)$$

Den Hallkoeffizienten R_H findet man durch Messung der Potentialdifferenz zwischen gegenüberliegenden Kontakten einer stromdurchflossenen Probe mit und ohne Magnetfeld nach der Beziehung:

$$R_H = 1 \times 10^4 d \left[\frac{U_{13}}{i_{24}} (\text{mit } B) - \frac{U_{13}}{i_{24}} (\text{ohne } B) \right] \quad (5.6)$$

Die Hall-Beweglichkeit μ_H ergibt sich dann nach folgender Gleichung:

$$\mu_H = R_H \sigma \quad (5.7)$$

Die Hallbeweglichkeit stimmt mit der Driftbeweglichkeit bis auf den Faktor r überein. Die Probenentnahme erfolgt in radialer Schnittrichtung an ausgewählten Stellen, siehe Abbildung 5.28, des Kristalls. Die herausgesägten Scheiben haben eine Abmessung von ca. $2 \times 2 \times 1$ mm. Durch anschließendes Läppen wird die Probendicke von 1 mm auf 0.5 mm reduziert und an den vier Seitenflächen mit Golddraht mittig kontaktiert.

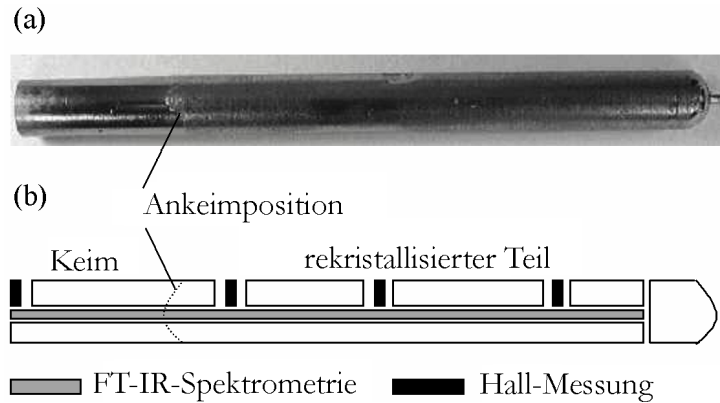


Abbildung 5.28.: (a) Gezüchteter galliumdotierter Germaniumkristall; (b) Probenpräparation für die elektrische Charakterisierung

5.6.3.2.2. Fourier-Transform-IR-Spektrometrie (FT-IR) Diese Methode stellt eine Weiterentwicklung der IR-Spektrometrie dar, so dass heute die IR-Spektroskopie ausschließlich mit Fourier-Transform-Geräten betrieben wird. Hierbei wird das Spektrum völlig anders generiert als beim Gitter-Spektrometer mit direkter Absorptionsmessung. Grundlage dieser FT-IR-Spektrometrie ist die Erfassung des gesamten Spektrums über ein Interferogramm. Sie ist also eine Interferenzmethode und ihr Prinzip ist nachfolgend in der sogenannten Michelson-Anordnung dargestellt:

Die wesentlichen Bausteine eines Interferometers sind ein fester und ein beweglicher Spiegel und der Strahlenteiler. Dieser spaltet die einlaufende Lichtwelle in zwei gleiche Teilwellen auf, die räumlich getrennt über verschiedene Wege geführt werden. Der eine Teil gelangt zum festen Spiegel, der andere zum beweglichen Spiegel. Nach Reflexion an den Spiegeln werden beide Teilstrahlen am selben Strahlenteiler wiedervereint. Im Strahlengang zwischen dem Beamsplitter und der Probe bzw. Detektor überlagert sich die

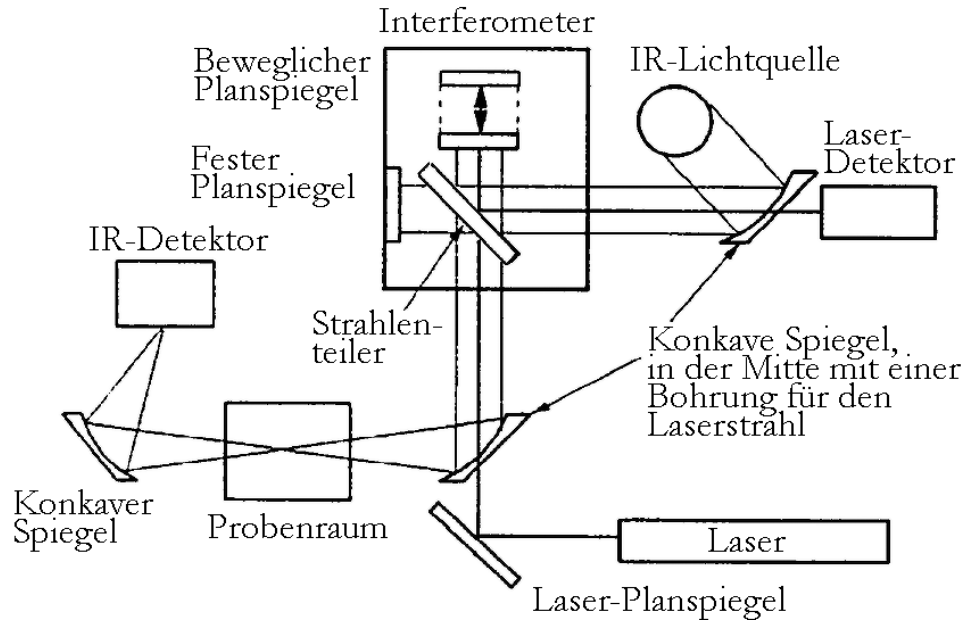


Abbildung 5.29.: Darstellung des Messprinzips der FT-IR-Spektrometrie anhand der Michelson-Anordnung [Win07]

Strahlung aus beiden Armen des Interferometers. Sind die Abstände beider Spiegel vom Strahlenteiler gleich, so treten unabhängig von der Wellenlänge des Lichtes nur konstruktive Interferenzen auf. In dieser Position wird das maximale Signal gemessen (Weißlichtposition). Wird der Spiegel aus der Gleichgewichtslage ausgelenkt, so fällt das Signal infolge destruktiver Interferenzen rasch ab. Das Messergebnis ist eine Funktion der Intensität gegen die Weglängendifferenz Δs des beweglichen Spiegels und wird Interferogramm genannt. Die Aufnahme eines Interferogramms erfolgt also durch das Hin- und Zurückfahren des beweglichen Spiegels, wobei die jeweilige Position des beweglichen Spiegels mit Hilfe eines hochpräzisen He-Ne-Lasers exakt bestimmt wird. Durch Fourier-Transformation wird das Interferogramm in das eigentliche Infrarot-Spektrum umgerechnet.

Zur Aufzeichnung der FT-IR-Spektren wurde das Gerät Tensor 27 der Firma Bruker am Institut für Experimentelle Physik in Freiberg verwendet. Es ist mit dem IR-Mikroskop IRScope 1 gekoppelt. Der MCT-Detektor (Quecksilber-Cadmium-Tellurit) ist stickstoffgekühlt. Die maximale spektrale Auflösung beträgt 4 cm^{-1} . Die Proben wurden in Transmission τ gemessen. Es gilt das Lambert-Beersche Gesetz mit dem Absorptionskoeffizienten α :

$$\tau = \frac{I_T(d)}{I_0} = e^{\alpha d} \quad (5.8)$$

Zur Bestimmung der Galliumkonzentration wurde die Absorbanz A gemessen. Sie ist definiert als der durch Absorption und Streuung verursachte Energieverlust beim Durchtritt durch eine Probe:

$$A(\lambda) = \lg \frac{I_0}{I_T} = \lg \frac{1}{\tau} \quad (5.9)$$

Durch Quotientenbildung kürzen sich die im Einstrahlspektrum enthaltenen Energie-

verteilungsfunktionen der Lichtquelle, die Transmission des Spektrometers selbst und die Empfindlichkeit des Detektors heraus.

Für die Galliumkonzentration und die Absorbanz besteht annähernd ein linearer Zusammenhang:

$$C_{Ga} \propto A(\lambda) \quad (5.10)$$

Für Proben gleicher Dicke und identisch behandelter Oberfläche kann der Einfluss der Probendicke sowie die Schwächung des durchtretenden Lichtes, aufgrund von Reflexion an der Oberfläche, auf die ermittelte Konzentration vernachlässigt werden.

Die Aufnahme der FT-IR-Spektren erfolgte an diskreten Positionen der Probe. Abbildung 5.30 zeigt das Spektrum für galliumdotiertes Germanium. Dargestellt ist die für p-leitendes Germanium typische Absorptionsbande überlagert durch einen CO₂-Peak aus der Atmosphäre. Die drei Maximas im Verlauf der Absorptionsbande sind charakteristisch für verschiedene Intervalenzübergänge eines Defektelektrons in p-dotiertem Germanium [BF53]. Die Bestimmung der relativen Galliumkonzentration erfolgt durch Integration des Bereiches unterhalb der Absorptionsbande für einen Wellenzahlbereich von 2274 bis 1904 cm⁻³. Dieser Bereich zeigt für die vorgegebene Probendicke von $d=0.75$ mm das beste Signal-Rauschverhältnis.

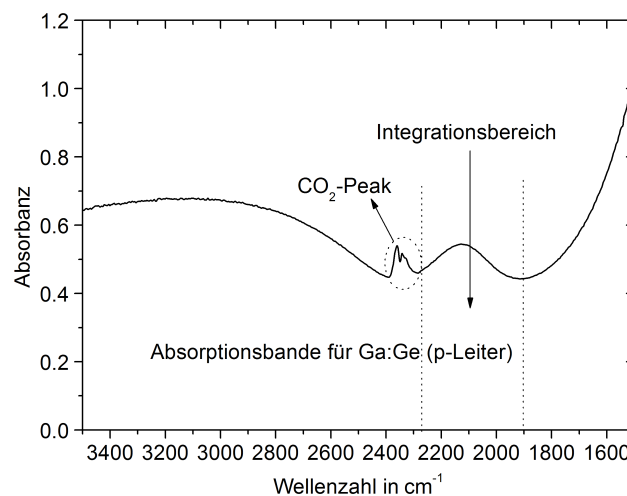
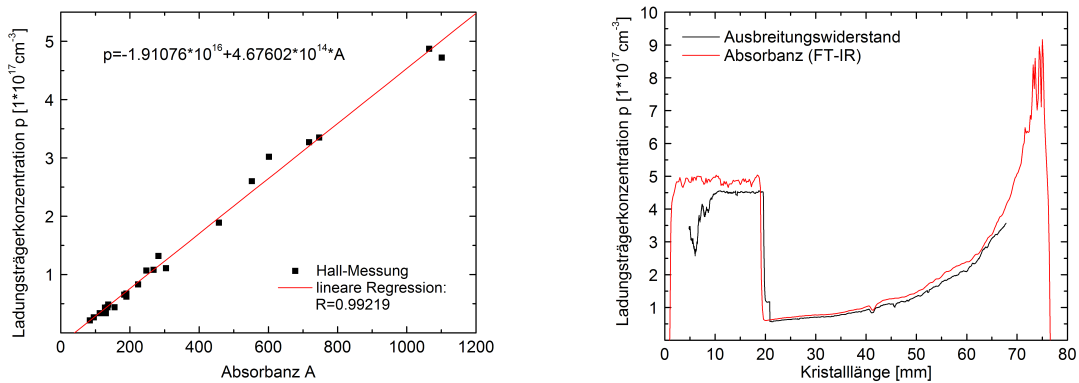


Abbildung 5.30.: FT-IR-Spektrum von galliumdotiertem Germanium

5.6.3.2.3. Kalibrierung der Ladungsträgerkonzentration und der Absorbanz Der aus der FT-IR-Messung ermittelte Wert der Absorbanz erlaubt nur Aussagen zum relativen Verlauf der Konzentration. Durch Kalibrierung der Absorbanz mit den entsprechenden Werten der Hallkonzentration kann durch Messung der Absorbanz der absolute Verlauf der Ladungsträgerkonzentration bestimmt werden. Die Kalibriergerade wurde mittels linearer Regression bestimmt und ist in Abbildung 5.31 a dargestellt. In früheren Arbeiten

wurden Ladungsträgerkonzentrationsprofile durch Messung des relativen Verlaufes des Ausbreitungswiderstandes bestimmt. Den Widerstandswerten wurden dann die entsprechenden Hallkonzentrationen zugeordnet. Einen Vergleich zwischen den nach den beiden Methoden bestimmten axialen Konzentrationsprofilen zeigt Abbildung 5.31 b. Beide Kurven zeigen einen identischen Verlauf. Die Bestimmung der Konzentrationsprofile durch Messung des Ausbreitungswiderstandes ist sehr zeitaufwendig und umfangreich, da für jeden zu charakterisierenden Kristall die Hallkonzentrationen an verschiedenen Positionen bestimmt werden müssen. Anschließend muss die Beweglichkeit der Ladungsträger und der spezifische Widerstand anhand des Ausbreitungswiderstandes kalibriert werden. Die Kalibrierung muss für jeden Kristall neu erfolgen. Eine vollständige Erfassung der Probe während der Widerstandsmessung bleibt durch die Kontaktierung eingeschränkt. Da die FT-IR-Messung kontaktlos erfolgt, steht die gesamte Probenfläche zur Verfügung. Die bestimmte Kalibriergerade ist gültig für planparallele Proben der Dicke $d=0.75$ mm.



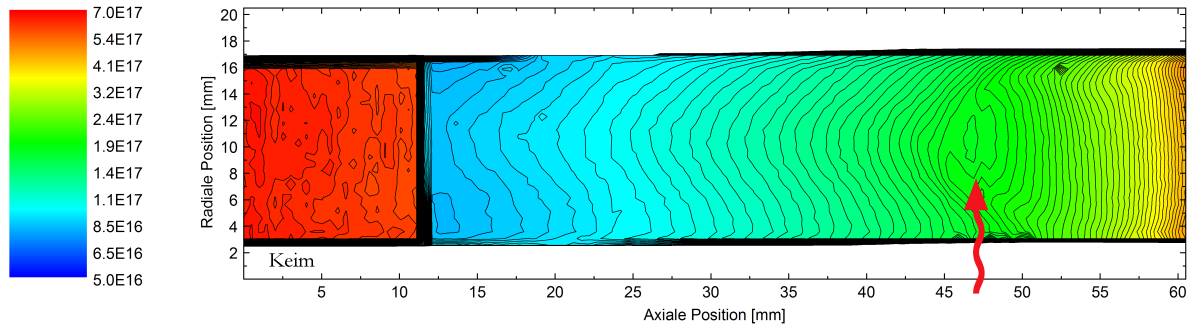
- (a) Mittels linearer Regression bestimmter Zusammenhang zwischen der Ladungsträgerkonzentration (Hall-Messung) und der Absorbanz (FT-IR-Messung)
- (b) Vergleich axialer Ladungsträgerkonzentrationsprofile, bestimmt durch Kalibrierung über den Ausbreitungswiderstand und die Absorbanz

Abbildung 5.31.: Kalibriergerade zur Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration sowie Vergleich ermittelter axialer Konzentrationsprofile nach unterschiedlichen Messverfahren

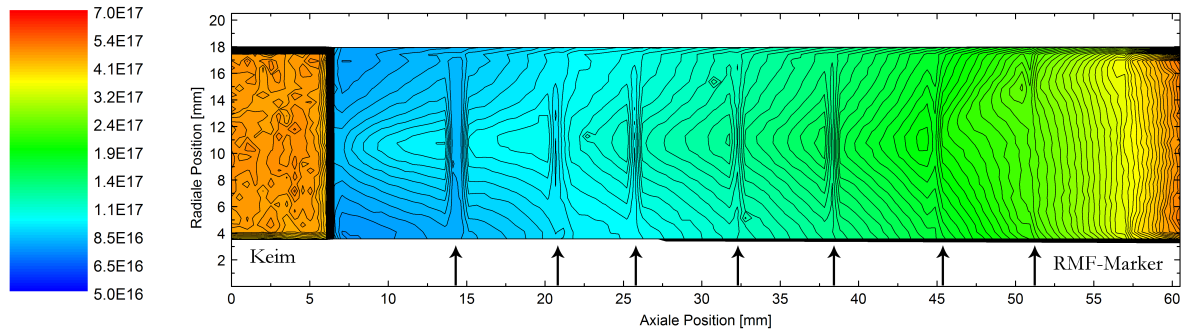
5.7. Ergebnisse der Kristallzüchtungsexperimente

5.7.1. Axiale Segregation

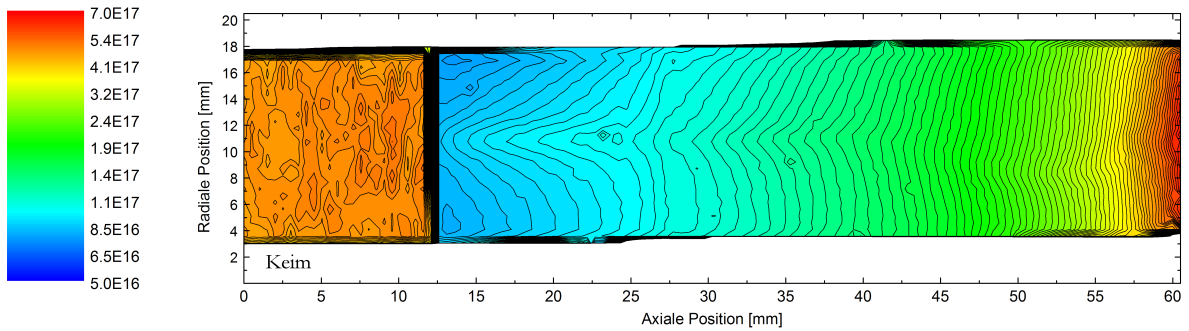
Die in Abbildung 5.32 mittels FT-IR-Spektrometrie bestimmten 2d-Mappings zeigen die Ladungsträgerverteilung in den gezüchteten Kristallen. Gemessen wurde mit einer örtlichen Auflösung von 0.5 mm sowohl in axialer als auch in radialer Richtung. Der Messbereich beschränkt sich durch die Auflagefläche der Probe auf $g = 0$ bis 0.9. Da die Bestimmung des vollständigen axialen Konzentrationsprofils aus dem 2d-Map nicht gegeben ist, erfolgte diese separat durch Linien-Scans, dargestellt in Abbildung 5.33.



(a) Versuch 3: Züchtung ohne RMF mit einem langsamen Anstieg der Wachstumsgeschwindigkeit auf 5 mmh^{-1} , $C_0 = 6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$

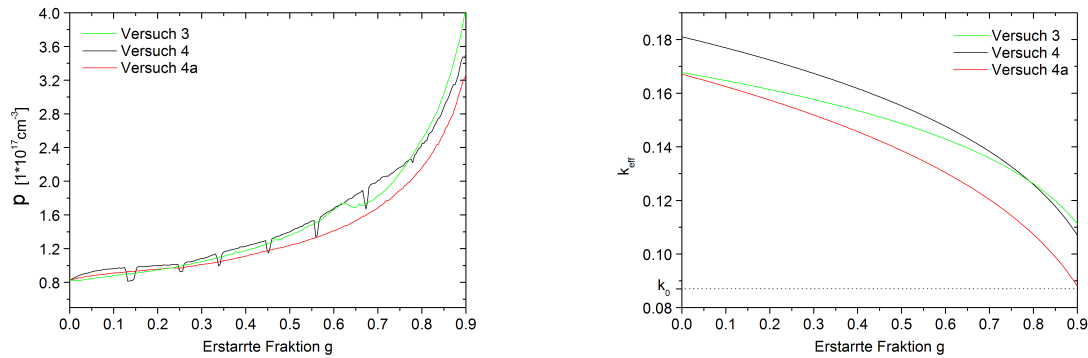


(b) Versuch 4: Züchtung ohne RMF mit einem schnellen Anstieg auf 5 mmh^{-1} sowie Markierung der Phasengrenze durch RMF-Pulse, $C_0 = 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$



(c) Versuch 4a: Züchtung mit RMF während des gesamten Prozesses, thermisches Regime aus Versuch 4, $C_0 = 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$

Abbildung 5.32.: 2d-Maps der Ladungsträgerkonzentration für die durchgeführten Züchtungsversuche



(a) Vergleich der Konzentrationsprofile für die Versuche 3, 4 und 4a (b) Vergleich der Verläufe des effektiven Verteilungskoeffizienten für die Versuche 3, 4 und 4a

Abbildung 5.33.: Axiale Konzentrationsprofile und die entsprechenden Verläufe des effektiven Verteilungskoeffizienten für die durchgeführten Züchtungsexperimente

Für den Versuch 3 zeigt das Konzentrationsprofil bei ca. $g=0.62$ einen Einbruch in der Konzentration, ebenfalls zu erkennen in Abbildung 5.32 a. Dieser Effekt konnte durch eine Wiederholung des Versuches unter gleichen thermischen Bedingungen bestätigt werden. Betrachtet man das berechnete Konzentrationsprofil aus Abbildung 5.21, zeigt sich ebenfalls dieser Effekt, allerdings schon viel früher bei $g=0.26$. Wie numerisch nachgewiesen wurde, wird der Konzentrationseinbruch durch die bessere Durchmischung der Schmelze, aufgrund der veränderten Strömungskonfiguration (siehe Abb. 5.22), verursacht. Des Weiteren wurde festgestellt, dass dieser Zeitpunkt mit dem Erreichen einer konstanten Wachstumsgeschwindigkeit korrespondiert. Das heißt, dass im Experiment die konstante Wachstumsgeschwindigkeit viel später erreicht wird, als numerisch vorhergesagt.

Das Konzentrationsprofil für den Versuch 4 zeigt die für RMF typischen Markierungen der Phasengrenzposition, welche ebenfalls im 2d-Map in Abbildung 5.32 b ersichtlich sind. Charakteristisch für diesen Versuch ist der transiente Verlauf zu Beginn der Kristallisation im Bereich $g=0$ bis 0,2, der ebenfalls durch numerische Ergebnisse bestätigt werden konnte, siehe Abbildung 5.21. In diesem Fall stimmen der experimentell und der numerisch bestimmte Zeitpunkt, an dem die Wachstumsgeschwindigkeit den konstanten Wert erreicht, gut überein. Für den Versuch 3 wird dementsprechend nach $g=0.62$ und für den Versuch 4 nach $g=0.2$ die Schmelze nur noch durch eine einzige Konvektionszelle angetrieben.

Die Anfangstransiente im Konzentrationsverlauf wird ebenfalls in Versuch 4a, allerdings in abgeschwächter Form, beobachtet, da hier analog zu Versuch 4 das gleiche thermische Regime verwendet wurde. Ursache für die Abschwächung ist das RMF, welches zu einer besseren Durchmischung der Schmelze führt.

Der Vergleich der Konzentrationsprofile aus den Versuchen 3 und 4 zeigt, unter Vernachlässigung der RMF-Markierungen aus Versuch 4, für den größten Teil des Kristalls einen nahezu identischen Verlauf. Merkliche Unterschiede zeigen sich im Anfangsbereich und

nach dem Konzentrationseinbruch in Versuch 3. Unterschiede im Anfangsbereich können auf unterschiedliche Anstiege der Wachstumsgeschwindigkeiten zurückgeführt werden. Im Versuch 3 erreicht die Wachstumsgeschwindigkeit sehr langsam den geforderten Wert von 5 mm h^{-1} , im Versuch 4 dagegen sehr schnell, siehe Abbildung 5.15. Laut dem BPS-Modell (Abschnitt 2.2.2.3.1) hat die Wachstumsgeschwindigkeit direkten Einfluss auf den effektiven Verteilungskoeffizienten und somit auch auf die Segregation.

Der Konzentrationsverlauf für den Versuch 4a, gezüchtet mit RMF, liegt deutlich unterhalb derer gezüchtet ohne RMF. Die Konzentrationsdifferenz, berechnet für die Versuche 4 und 4a, zeigt Abbildung 5.34. Für den Anfangsbereich, $g=0$ bis 0.3, sind die Kon-

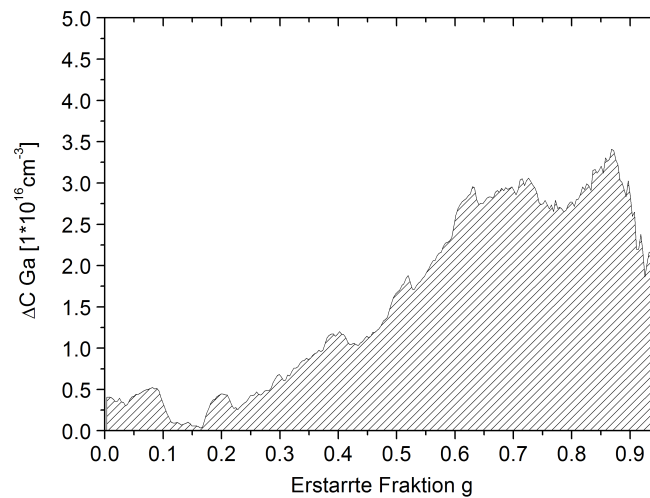


Abbildung 5.34.: Berechnete Konzentrationsdifferenz ΔC aus den Versuchen 4 und 4a

zentrationenverläufe identisch, es gibt kaum merkliche Unterschiede in der Konzentration. Mögliche Ursache dafür ist die geringe Intensität des RMF's. Mit steigender magnetischer Taylorzahl wird der Einfluss des RMF deutlich, es wird weniger Gallium in den Kristall eingebaut. Eine Erhöhung der magnetischen Taylorzahl zu Beginn der Kristallisation würde diesen Effekt wesentlich verstärken, was allerdings durch die gegebene kritische magnetische Taylorzahl (Abb. 5.16) beschränkt ist. Dies wird ebenfalls deutlich bei Betrachtung der Konzentrationseinbrüche in Versuch 4, generiert durch kurze RMF-Pulse. Die Magnetfeldparameter zur Markierung der Phasengrenzposition betragen $B=2.5 \text{ mT}$ und $\omega=50 \text{ Hz}$. Sie liegen zu Beginn also deutlich über den Magnetfeldparametern aus Versuch 4a (vgl. Abb. 5.26) und somit auch deutlich über der kritischen magnetischen Taylorzahl. Die Positionen der Konzentrationsminima der RMF-Markierungen fallen ab $g=0.45$ mit dem Konzentrationsverlauf des Versuches 4a zusammen. Ab diesem Zeitpunkt entsprechen die Magnetfeldparameter aus Versuch 4a in etwa denen aus dem Markierungsexperiment.

Die nach Czapelski (Abschnitt 2.2.2.3.2) bestimmten Verläufe des effektiven Vertei-

lungskoeffizienten sind in Abbildung 5.33 dargestellt. Eine ausführliche Darstellung zur Berechnung des effektiven Verteilungskoeffizienten und den ermittelten Anpassparametern befindet sich im Anhang in Abschnitt A.4.1. Des Weiteren beschränkt sich die Berechnung auf eine erstarrte Fraktion von $g=0$ bis 0.9. Für $g > 0.9$ steigt die Konzentration so stark an, dass eine sinnvolle Anpassung nicht möglich oder stark fehlerbehaftet ist. Für alle drei Versuche nimmt der effektive Verteilungskoeffizient ab, da die Konzentration in der Schmelze schneller ansteigt als im Kristall. Aufgrund des langsameren Anstieges der Wachstumsgeschwindigkeit im Versuch 3 ergibt sich im Vergleich zu Versuch 4 ein verringerter Verteilungskoeffizient. Wesentlich ausgeprägter ist die Verringerung des Verteilungskoeffizienten für den Versuch 4a mit RMF.

5.7.2. Radiale Segregation

Mit Hilfe der durch FT-IR-Spektrometrie bestimmten 2d-Ladungsträgerverteilung im Kristall (Abbildung 5.32) lassen sich an beliebigen Positionen radiale Konzentrationsprofile zur Untersuchung des Einflusses der Züchtungsparameter auf die radiale Segregation bestimmen. Abbildung 5.35 zeigt die radiale Konzentrationsverteilung im Kristall an ausgewählten Positionen für die drei gezüchteten Kristalle.

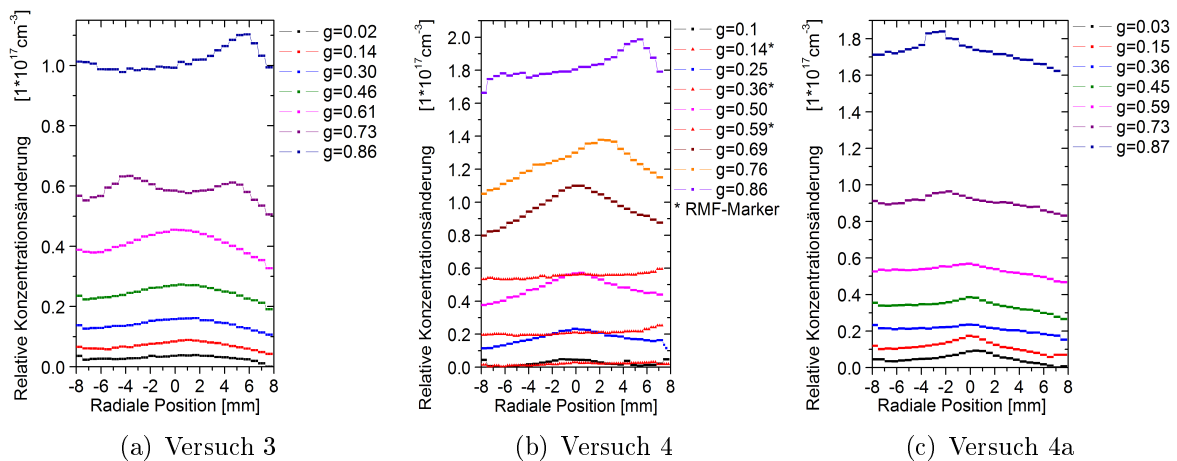


Abbildung 5.35.: Radiale Ladungsträgerkonzentrationsprofile an ausgewählten Positionen des Kristalls

Die gemessenen Konzentrationsverläufe zeigen einen Anstieg der Ladungsträgerkonzentration zur Symmetrieachse hin. Der vor der Phasengrenze angereicherte Dotierstoff wird durch die vorliegenden Strömungsverhältnisse von der Tiegelwandung über die Phasengrenze zur Symmetrieachse transportiert. An der Symmetrieachse ist die Galliumkonzentration in der Schmelze erhöht. Diese Erhöhung spiegelt sich ebenfalls in der Mitte des Kristalls wieder. Der beschriebene Anstieg zur Symmetrieachse hin, wird bis zu einer erstarrten Fraktion von ca. $g=0.6$ beobachtet. Oberhalb von $g=0.6$ verändern sich die Profile deutlich. Für den Versuch 3, Abbildung 5.35 a, ergibt sich ein W-förmiger Verlauf der Konzentration. Ursache dafür ist, wie bereits im vorherigen Abschnitt beschrieben, die Veränderung der Strömungskonfiguration ($3 \text{ Konvektionszellen} \Rightarrow 1 \text{ Kon-}$

vektionszelle). Anschließend zeigen sich unsymmetrische Konzentrationsprofile, die auch in den Versuchen 4 und 4a beobachtet wurden. Ursache ist das Vorliegen nicht axialsymmetrischer Strömung, bedingt durch Verkipfung der Züchtungsampulle gegenüber dem Gravitationsvektor oder nichtaxialsymmetrische Temperaturrandbedingungen.

Vergleicht man die radiale Konzentrationsänderung der Versuche 3, 4 und 4a miteinander, ergibt sich folgende Darstellung in Abbildung 5.36: Die größten Beträge zur radialen Segregation zeigt Versuch 4, wogegen mit RMF (Versuch 4a) die radiale Segregation für die letzten $\frac{2}{3}$ der erstarrten Fraktion deutlich reduziert ist. Für das erste $\frac{1}{3}$ entspricht die radiale Konzentrationsänderung, aufgrund des zu Beginn schwächeren RMF's, dem aus Versuch 4. Dies wird ebenfalls, bei Betrachtung der radialen Profile für die RMF-Markierungen ($B=2.5$ mT, $\omega=50$ Hz) deutlich. Diese verlaufen aufgrund der höheren Magnetfeldstärke wesentlich flacher. Dies steht analog zu den Betrachtungen zum Einfluss der Magnetfeldstärke auf die axiale Segregation.

Durch das langsame Ansteigen der Wachstumsgeschwindigkeit ergeben sich für den Versuch 3 die geringsten radialen Konzentrationsänderungen, da die radiale Segregation direkt von der Durchbiegung der Phasengrenze abhängig ist. Geringe Wachstumsgeschwindigkeiten erzeugen pro Zeiteinheit einen geringeren Betrag über den Kristall abzuführender latenter Wärme, die Durchbiegung der Phasengrenze ist dementsprechend klein.

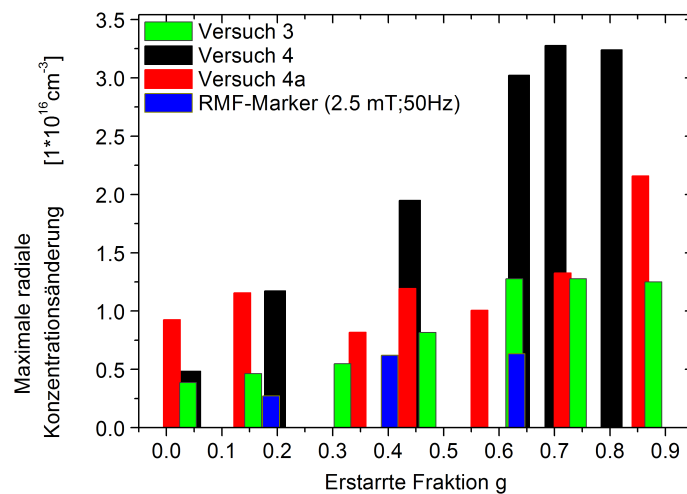
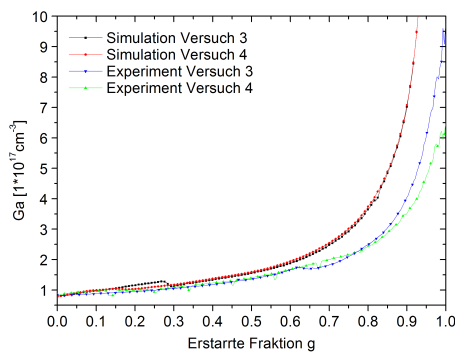


Abbildung 5.36.: Vergleich der maximalen radialen Konzentrationsänderung für die drei durchgeführten Züchtungsversuche sowie für RMF-Markierungen

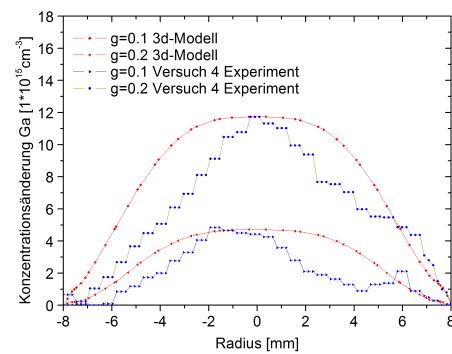
5.7.3. Vergleich der Konzentrationsverteilung aus der Simulation und dem Experiment

Der wohl strengste Test zur Überprüfung der Gültigkeit numerischer Modelle besteht in einem direkten Vergleich der Konzentrationsverteilung aus dem Experiment und der Simulation. Abbildung 5.37 a zeigt den Vergleich für axiale Konzentrationsprofile und

Abbildung 5.37 b für radiale Profile. Der Verlauf der numerisch berechneten axialen Konzentrationsprofile spiegelt gut den Verlauf der experimentell bestimmten wieder. Ab einer erstarrten Fraktion von $g=0.6$ nehmen die Abweichungen zu. Im Experiment verlaufen die Kurven viel flacher, als es durch die Berechnung vorausgesagt wird. Bei der Modellierung des Stofftransports wird die Diffusion im Festkörper, die Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten in der Schmelze vernachlässigt. Auch gilt die Annahme axialsymmetrischer Modelle, bspw. gezeigt durch den Vergleich radialer Konzentrationsprofile, welche nach dem 3d- und dem axialsymmetrischen Modell bestimmt wurden (Abb. 5.24), nicht im vollen Umfang als gerechtfertigt. Mit Hilfe des 3d-Modells kann die radiale Segregation sehr gut beschrieben werden, siehe Abbildung 5.37. Allerdings steht dem ein nicht unerheblicher Zeitaufwand durch zeitintensive Berechnungen gegenüber.



(a) Axiale Konzentrationsverteilung



(b) Radiale Konzentrationsverteilung

Abbildung 5.37.: Vergleich von experimentell bestimmter und numerisch berechneter Konzentrationsverteilung

6. Kohlenstofftransport bei der Herstellung von Solarsilizium nach dem EFG-Verfahren

6.1. Das System Si-C

Beim EFG-Verfahren werden aus technologischen Gründen Tiegel und Formgeber aus Graphit verwendet. Graphit zeichnet sich durch sein günstiges Benetzungsverhalten mit flüssigem Silizium aus, welches zur präzisen Kontrolle des Meniskus und damit zur Form des Kristalls erforderlich ist. Graphit aber reagiert mit flüssigem Silizium, was zu einer Anreicherung des Kohlenstoffs in der Schmelze führt. Der relevante Bereich des Si-C Zustandsdiagramms ist in Abbildung 6.1 dargestellt. Ist die Kohlenstoffkonzentration C_0 größer als die eutektische Konzentration C_E , scheidet sich Kohlenstoff lokal in Form von SiC aus der Schmelze aus. Die eutektische Temperatur liegt 0.4 K unterhalb der Schmelztemperatur von reinem Silizium [NYA70].

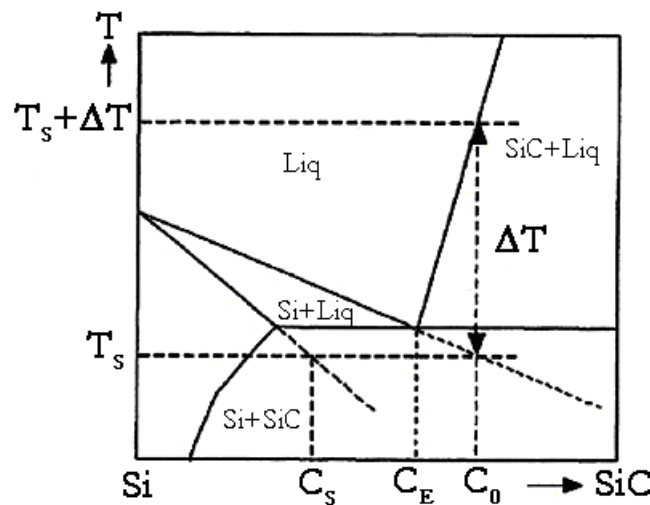


Abbildung 6.1.: Ausschnitt aus dem Si-C Zustandsdiagramm

Die Löslichkeit von Kohlenstoff in flüssigem Silizium kann durch folgende Gleichgewichtsreaktion beschrieben werden:



Bei konstantem Druck besitzt das System nach der Gibbs'schen Phasenregel einen Freiheitsgrad. Das heißt, bei fester Temperatur ist die Zusammensetzung der beiden Phasen vorgegeben. Durch Messung des gelösten Kohlenstoffgehalts in der flüssigen Siliziumphase bei verschiedenen Temperaturen kann die Abhängigkeit der Kohlenstofflöslichkeit von der

Experimentator	Analyseverfahren	Temperaturbereich [K]	Löslichkeit für T_S [ppm]
Yanaba	Verbrennung, IR-Absorption	1723-1873	79
Iguchi	Coulometrie	1723-1873	123
Oden, McCune	Verbrennung, IR-Absorption	1973-2423	6
Bean, Newman	IR-Absorption	873-1623	55
Hall	Gravimetrie	1793-1998	41
Ottem	Verbrennung, IR-Absorption	1720-1950	56
Scace, Slack	Gravimetrie	1833-2500	16
Tang	thermochem. berechnet	1685	5
Nozaki	Elektrische Aktivierung	1685	43
Nozaki	aus Phasendiagramm	1685	31

Tabelle 6.1.: Experimentell ermittelte und berechnete Werte der Kohlenstofflöslichkeit in flüssigem Silizium, übernommen aus [YAT⁺97]

Temperatur bestimmt werden. Zahlreiche Experimentatoren haben die Löslichkeit von Kohlenstoff in flüssigem Silizium untersucht. Sie benutzten unterschiedliche Methoden und Analyseverfahren. Im Vergleich schwanken die Resultate um den Faktor 20. Einen Überblick über die experimentell ermittelten und berechneten Löslichkeiten des Kohlenstoffs in flüssigem Silizium gibt Tabelle 6.1.

Bean und Newman [BN71] ermittelten die Löslichkeit von Kohlenstoff in festem Silizium für einen Temperaturbereich von 873-1623 K. Extrapoliert man diesen Wert für die Schmelztemperatur von Silizium ($T_S = 1683$ K), erhält man einen Wert für die Feststofflöslichkeit von 3.85 ppm. Nozaki [NYA70] bestimmte den Gleichgewichtsverteilungskoeffizienten für Kohlenstoff in Silizium zu $k_0 = 0.07 \pm 0.01$, ähnliche Ergebnisse zeigen die Untersuchungen von Kolbesen: [KM82] $k_0 = 0.058 \pm 0.005$.

Eine weitere Komponente, die während der Kristallisation zu berücksichtigen ist, ist der Sauerstoff. Trotz Arbeitsbedingungen unter Schutzgasatmosphäre lassen sich gewisse Gehalte an Sauerstoff in der Atmosphäre nicht vermeiden. Kohlenstoff kann sich beispielsweise mit dem Sauerstoff nach folgender Reaktionsgleichung zu Kohlenmonoxid umsetzen:



Eine weitere dazu parallel verlaufende Reaktion ist die Oxidation des Siliziums:



Überschreitet der Sauerstoffpartialdruck einen bestimmten Grenzwert, kann sich eine Oxidschicht auf der Schmelzoberfläche bilden [HASK03].

6.2. EFG-Anlage zur Herstellung von Solarsilizium

Die Hauptkomponenten einer EFG-Anlage zur Züchtung von multikristallinem Solarsilizium sind zum Einen Schmelztiegel und Formgeber, zum Anderen der Graphitsuszeptor, die Isolation aus Graphitfilz, die Siliziumschmelze, der Siliziumkristall und die Induktionsspulen. Die ganze Apparatur befindet sich in einem Behälter aus Quarz. Die Beheizung der Anlage erfolgt über die primäre Spule, die Regelung des axialen Temperaturgradienten im Bereich der Phasengrenze und des Kristalls erfolgt über die sekundäre Spule.

Der zentrale Bestandteil der Anlage ist der Formgeber aus Graphit, welcher die Form des Kristalls und die Position der Phasengrenze flüssig/fest bestimmt. Abbildung 6.2 [SZKM03] zeigt schematisch den Aufbau einer solchen Anlage. Der Tiegel aus Graphit beinhaltet das flüssige Silizium. Zur Gewährleistung einer kontinuierlichen Betriebsweise, werden dem Schmelzbad Silizumpellets zugeführt. Über Kapillaren steigt dann das flüssige Silizium in den Bereich des Formgebers auf. Details zum Kapillarsystem sind in Abschnitt 6.5.1 gegeben. Die Erstarrung erfolgt oberhalb des Formgebers durch kontinuierliches Herausziehen des Keimkristalls. Die Ziehgeschwindigkeit liegt in der Größenordnung von 1 cm min^{-1} . Um den Eintrag von Verunreinigungen über die Gasphase zu minimieren, wird mit Argongas gespült.

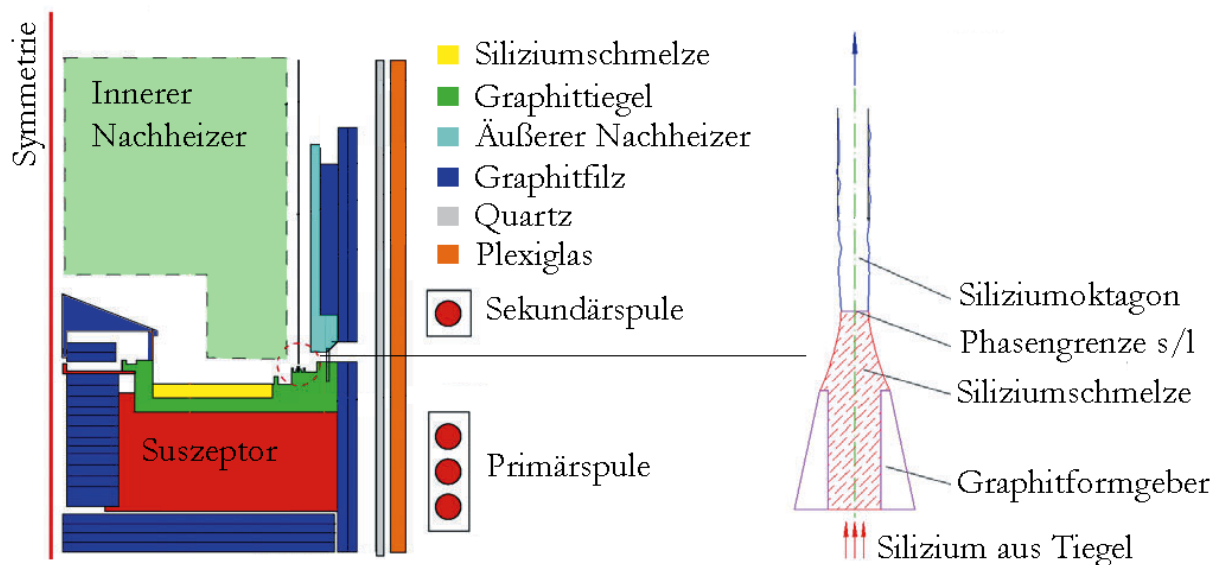
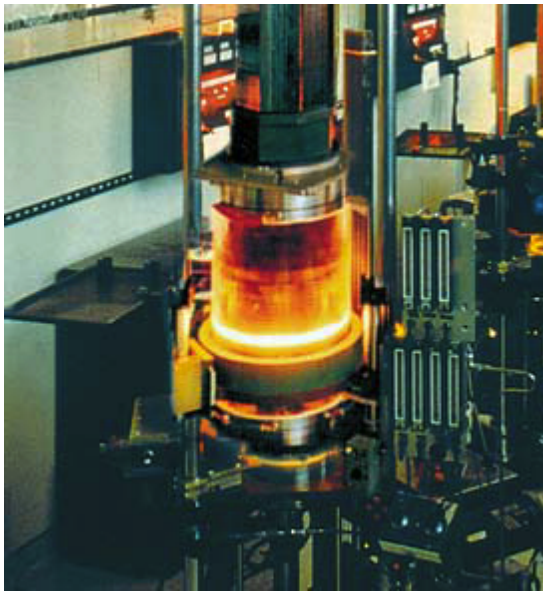


Abbildung 6.2.: Schematische Darstellung einer EFG-Anlage zur Herstellung von Siliziumoktagonrohren

Als Zwischenprodukt des Verfahrens erhält man ein bis zu 7 m langes und je nach Vorgabe 200 bis 300 μm dickes multikristallines Siliziumoktagonrohr, Abbildung 6.3, mit einer Seitenfläche von 125 mm. Für die anschließende Weiterverarbeitung zur Solarzelle werden die Oktagonseitenflächen mittels Laser in Wafer zerteilt.



(a) Ziehen eines Siliziumoktagonrohrs



(b) Herstellung der Wafer

Abbildung 6.3.: Herstellung von multikristallinen Siliziumwafern nach dem EFG-Verfahren

6.3. Globale Modellierung des EFG-Verfahrens

6.3.1. Numerisches Modell

Zur Modellierung des EFG-Verfahrens wurde von Fainberg [BMF⁺05] ein globales Hybridmodell entwickelt. Das Numerische Modell basiert auf dem hybriden Code in CrysVUn. Es ermöglicht die Berechnung der axialsymmetrischen Temperaturverteilung in der gesamten EFG-Anlage, ohne auf Details der komplexen Geometriestruktur zu verzichten. Das Modell beinhaltet den Wärmetransport durch Strahlung, Leitung und Konvektion. Die inverse Regulierung der induktiven Heizleistung und der Einfluss der Lorentzkraft durch das elektromagnetische Feld werden ebenfalls berücksichtigt. Zur räumlichen Diskretisierung werden einander überlappende strukturierte und unstrukturierte Netze verwendet. Die Berechnung der Wärmeleitung und -strahlung und des induktiven Heizens erfolgt auf dem unstrukturierten Netz, im Gegensatz dazu werden Konvektion und Stofftransport auf dem strukturierten Netz berechnet.

Scherkräfte an den Grenzflächen, beispielsweise Gas- und Schmelzströmung an der freien Schmelzoberfläche, werden automatisch berechnet und müssen nicht zusätzlich durch Randbedingungen definiert werden. Die Darstellung der Schmelzmeniskusform im globalen Modell erfolgt geometrisch vereinfacht, da hier im Besonderen die globalen Transportmechanismen von Bedeutung sind. Die spezielle Modellierung des Schmelzmeniskus wird gesondert in Abschnitt 6.4 behandelt.

6.3.2. Validierung

Seidl [SKM⁺04] hat für die EFG-Anlage das Temperaturfeld für ein Oktagonrohr der Länge 1.6 m mit 125 mm Seitenfläche, Abbildung 6.4, unter Berücksichtigung der Wärmeleitung und -strahlung im Ofenraum berechnet. Der Einfluss der Gas- und Schmelzkonvektion auf das Temperaturfeld wurde vernachlässigt. Für das wassergekühlte Ofengehäuse gelten konstante Temperaturen (Dirichletrandbedingungen). Ein Vergleich berechneter und gemessener Temperaturen an den Positionen der Thermoelemente M1-M4 zeigt eine sehr gute Übereinstimmung. Die maximale Abweichung beträgt in etwa 20 K. Die globale Modellierung ist Ausgangspunkt weiterer numerischer Berechnungen, die sich im Speziellen mit der lokalen Modellierung der Schmelzkonvektion und des Kohlenstofftransports im Schmelztiegel und im Meniskusbereich beschäftigen. Die global berechneten Temperaturen in der EFG-Anlage können dann auf lokale Modelle übertragen werden.

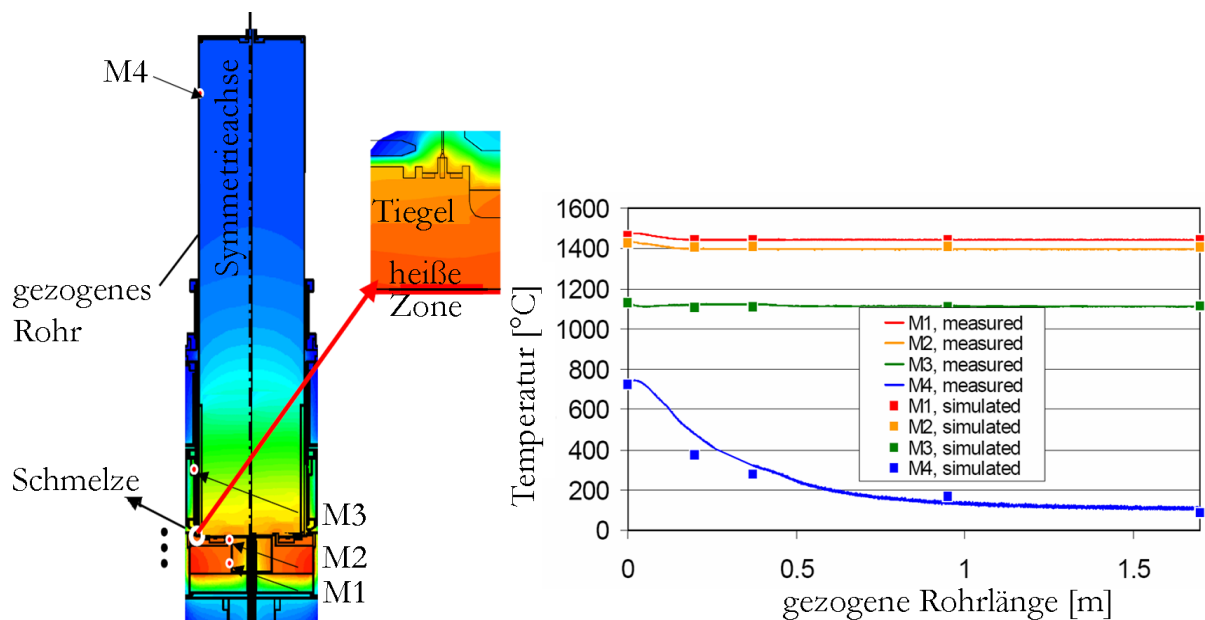


Abbildung 6.4.: Berechnete Temperaturverteilung in der EFG-Anlage während des Ziehens eines Siliziumoktagonrohrs und Vergleich der berechneten und gemessenen Temperaturverläufe an den Thermoelementen M1-M4 aus [SKM⁺04]

6.3.3. Schmelzkonvektion im Tiegel

Fainberg [BMF⁺05] hat, wie in Abschnitt 6.3.1 beschrieben, das globale Modell der EFG-Anlage um den hybriden Ansatz erweitert. In diesem Modell wird zusätzlich der Einfluss der Gas- und Schmelzkonvektion auf das Temperaturfeld berücksichtigt. Abbildung 6.5 zeigt einen Ausschnitt der berechneten Argongasströmung am Gaseinlass der EFG-Anlage. Der Gasdruck beträgt 1 bar. In den Abbildungen 6.6 und 6.7 sind die Ergebnisse zu den Berechnungen im Schmelztiegel dargestellt. Abbildung 6.6 zeigt die Stromlinien für die Konvektion in der Schmelze. Im tiefen Teil des Schmelztiegels ist die Strömung durch jeweils zwei entgegengesetzte Konvektionsrollen charakterisiert. Im flacheren

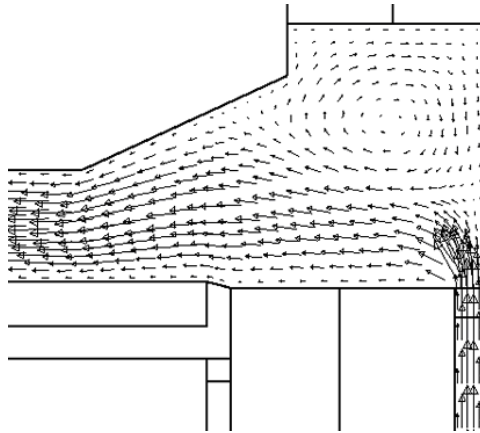


Abbildung 6.5.: Berechnete Argongasströmung am Gaseinlass der EFG-Anlage aus [BMF⁺05]

Teil des Schmelztiegels bildet sich eine radial nach außen gerichtete Konvektionsrolle. Am Schmelzkanaleintritt sinkt die Geschwindigkeit deutlich ab, wogegen an der freien Schmelzoberfläche die Strömungsgeschwindigkeiten am größten sind. Für die linke Konvektionsrolle beträgt die Geschwindigkeit $V = 0.05 \text{ m/s}$ und für die rechte im flachen Teil des Schmelztiegels $V = 0.047 \text{ cm/s}$. Bei Betrachtung des berechneten Temperaturfeldes aus Abbildung 6.7 erkennt man deutlich die Durchbiegung der Isolinien. Aufgrund der hohen Konvektionsintensitäten ist hier das Temperaturfeld stark von der Konvektion beeinflusst. Die maximalen und minimalen Temperaturen betragen $T_{\max} = 1716 \text{ K}$ und $T_{\min} = 1702 \text{ K}$. An den heißen Stellen des Tiegels zeigt sich ein erhöhter korrosiver Angriff des Tiegelmateriale, d. h. in diesen Bereichen wird besonders viel Kohlenstoff gelöst, wogegen an den kälteren Bereichen sich bevorzugt Kohlenstoff in Form von SiC aus der Schmelze ausscheidet. Diese Ergebnisse konnten experimentell bestätigt werden.

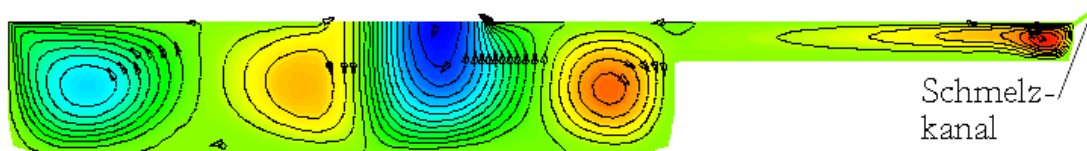


Abbildung 6.6.: Berechneter Stromlinienverlauf für die Schmelzkonvektion im Tiegel

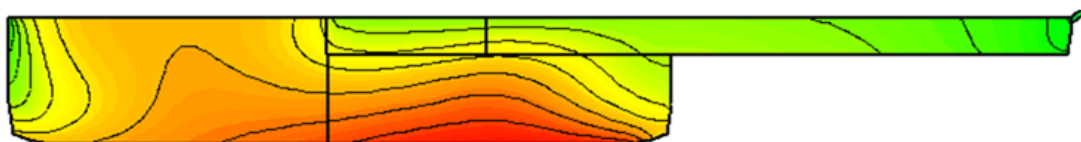


Abbildung 6.7.: Berechnete Temperaturverteilung im Tiegel. Der Abstand der Isolinien beträgt 2 K

6.4. Lokale Modellierung

6.4.1. Meniskusform

Für die Form des Schmelzmeniskus hat Fainberg [BMF⁺05] ein numerisches Modell entwickelt. Die Gleichgewichtsform der freien Schmelzoberfläche kann numerisch durch Lösung der LAPLACE-Gleichung, Gleichung 2.55 Abschnitt 2.3.2, bestimmt werden. Der hydrostatische Druck p und die Normalenkomponente der Oberflächenspannung σ werden aufgrund der axialsymmetrischen Oberflächenkontur in beide Richtungen berücksichtigt. Die Form des Meniskus ist durch den Benetzungswinkel Θ des flüssigen Siliziums und die Breite des Formgebers t_ϕ gegeben. Die berechneten Meniskusformen (blaue Kurven) in Abhängigkeit von der Meniskushöhe H oder der Kristalldicke D sind in Abbildung 6.8 graphisch dargestellt. Die möglichen Positionen der Tripelpunkte (Kristall/Schmelze/Gas) auf der linken und rechten Seite vom Kristall bilden zwei symmetrische Kurven (rote Kurven), die sich in der Mitte zwischen den beiden Verankerungspunkten am Formgeber schneiden. Der Schnittpunkt der beiden symmetrischen Kurven (rote Kurven) definiert die maximale Meniskushöhe für eine gleichzeitig gegen Null strebende Kristalldicke. Das rechte Bild in Abbildung 6.8 zeigt die berechnete Meniskusform und das Temperaturfeld für eine Kristalldicke $D = 0.4$ mm.

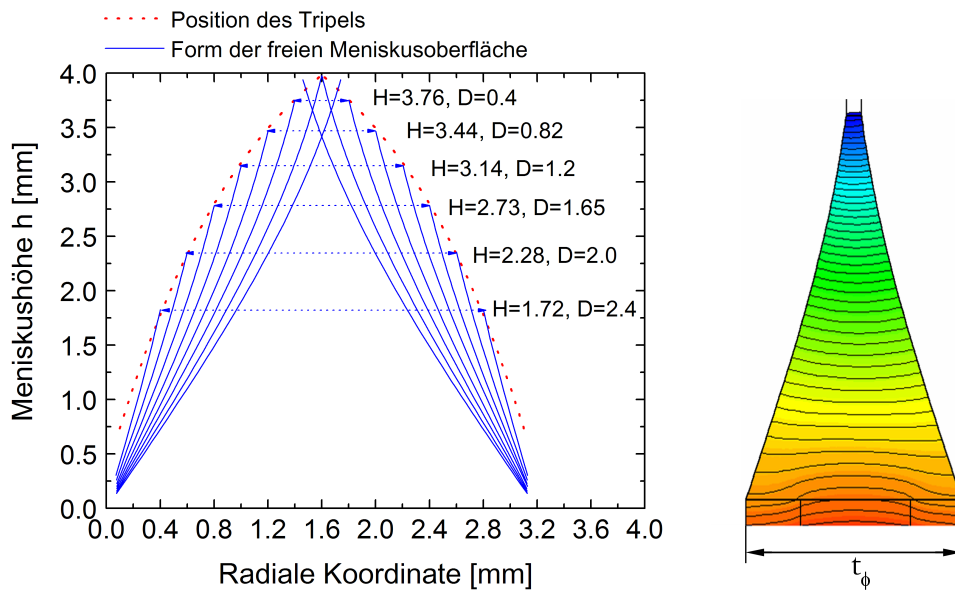


Abbildung 6.8.: Berechnete Meniskusformen für verschiedene Meniskushöhen H und den dazu korrespondierenden Kristalldicken D sowie numerisch berechnete Meniskusform mit Temperaturfeld für eine Kristalldicke $D = 0.4$ mm

6.4.2. Schmelzkonvektion im Meniskusbereich

Die Intensität der Schmelzkonvektion an freien Oberflächen hängt stark von den dort herrschenden Gradienten der Oberflächenspannung σ und der Temperatur ab. Der Temperaturkoeffizient der Oberflächenspannung für Silizium beträgt nach [HASK03] $\partial\sigma/\partial T =$

$-0.28 \cdot 10^{-3} \text{ N/mK}$. Der Temperaturkoeffizient aber wiederum ist abhängig vom herrschenden Sauerstoffpartialdruck in der Atmosphäre. Überschreitet er einen bestimmten Grenzwert, kann sich eine Oxidschicht auf der Schmelzoberfläche bilden, siehe Abschnitt 6.1. Durch die Bildung einer Oxidschicht sinkt der Temperaturkoeffizient der Oberflächenspannung ab, was letztendlich zu einer Abschwächung der Marangonikonvektion führt.

Mit Hilfe der lokalen Modellierung des Schmelzmeniskus soll der Einfluss der Marangonikonvektion auf die Kohlenstoffverteilung im Schmelzmeniskus untersucht werden. Das lokale axialsymmetrische Meniskusmodell und die implementierten Randbedingungen sind in Abbildung 6.9 dargestellt. In diesem Modell ist die freie Meniskusoberfläche durch eine

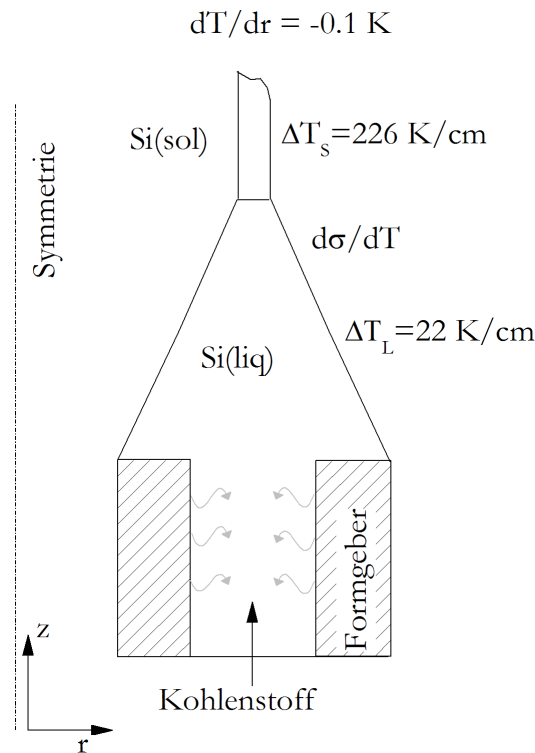


Abbildung 6.9.: Lokales numerisches Modell des Schmelzmeniskus und implementierte Randbedingungen

gerade Linie vereinfacht. Die Meniskushöhe beträgt nach dem Diagramm in Abbildung 6.8 $H = 3.76 \text{ mm}$ und die Kristalldicke $D = 0.4 \text{ mm}$. Kohlenstoffquelle ist zum einen der Formgeber aus Graphit und zum anderen die bereits angereicherte Siliziumschmelze aus dem Tiegel. Für die Kohlenstoffkonzentration gelten Dirichletrandbedingungen. Der Beitrag der latenten Wärme wird indirekt über die Ziehgeschwindigkeit des Kristalls berücksichtigt. Es wurde eine Ziehgeschwindigkeit von $v_0 = 0.1 \text{ mm/s}$ angenommen. Berechnungen mit höheren Ziehgeschwindigkeiten führten zu numerischen Instabilitäten. Die Temperaturen wurden aus den Ergebnissen der globalen Modellierung übernommen. Die Berechnungen erfolgten quasistationär.

Durch Variation des Temperaturkoeffizienten der Oberflächenspannung $\partial\sigma/\partial T$ lassen sich zwei Grenzfälle betrachten:

- Fall a: Die freie Schmelzoberfläche ist vollständig durch eine SiO_2 Oxidschicht bedeckt, es gilt $\partial\sigma/\partial T = 0$.
- Fall b: Die freie Schmelzoberfläche ist vollständig unbedeckt, es gilt $\partial\sigma/\partial T = -0.28 \cdot 10^{-3} \text{ N/mK}$.

Für den Fall a ist die Marangonikonvektion durch die SiO_2 -Deckschicht vollständig unterdrückt. Das Geschwindigkeitsfeld ist durch Auftriebskonvektion dominiert. Die maximale Strömungsgeschwindigkeit beträgt $V = 3 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$. Die beiden Konvektionsrollen sind entgegengesetzt gerichtet und werden durch den radialen Temperaturgradienten angetrieben. Aufgrund des hohen Temperaturgradienten an der freien Schmelzoberfläche dominiert für den Fall b im Bereich des Schmelzmeniskus die Marangonikonvektion. Die Geschwindigkeiten sind um drei Größenordnungen größer. Das Maximum der Strömungsgeschwindigkeit befindet sich an der freien Oberfläche und beträgt $V = 9 \cdot 10^{-2} \text{ m/s}$. Die berechneten Stromlinienbilder für die Schmelzkonvektion im Meniskusbereich und das Temperaturfeld sind in Abbildung 6.10 zusammengefasst.

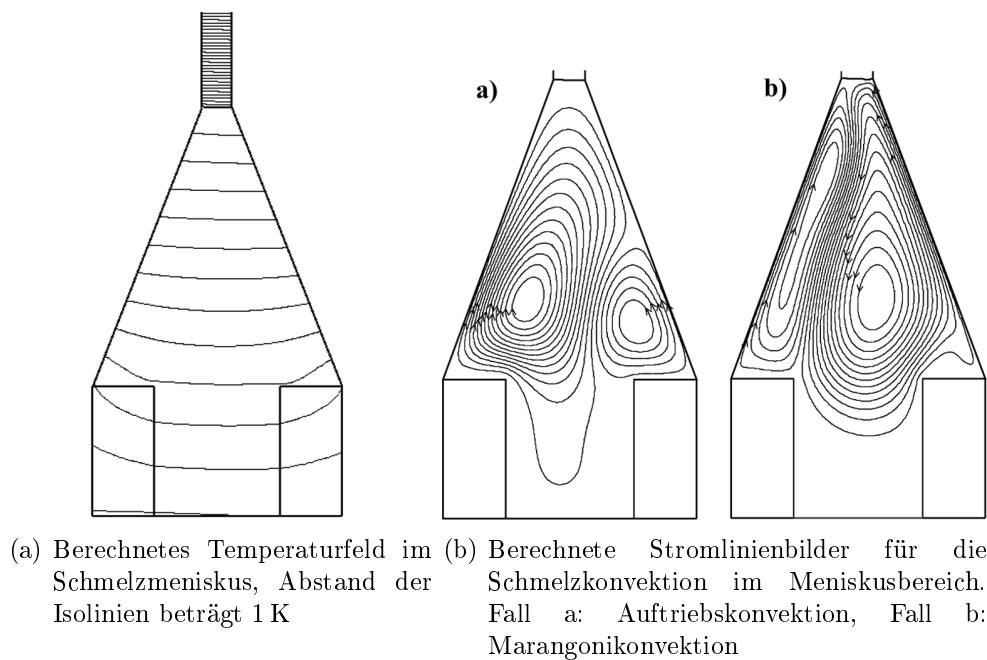


Abbildung 6.10.: Berechnetes Temperatur- und Strömungsfeld im Schmelzmeniskus

Wie erwartet ergeben sich für die beiden Grenzfälle deutliche Unterschiede in der Kohlenstoffverteilung. Im Gegensatz zu Fall a erfolgt für den Fall b eine wesentlich bessere Durchmischung der Schmelze, dadurch reichert sich weniger Kohlenstoff vor der Phasengrenze an. Wie aus den radialen Konzentrationsprofilen unmittelbar vor der Phasengrenze in Abbildung 6.11 ersichtlich, ist die Kohlenstoffkonzentration um zwei Größenordnungen kleiner.

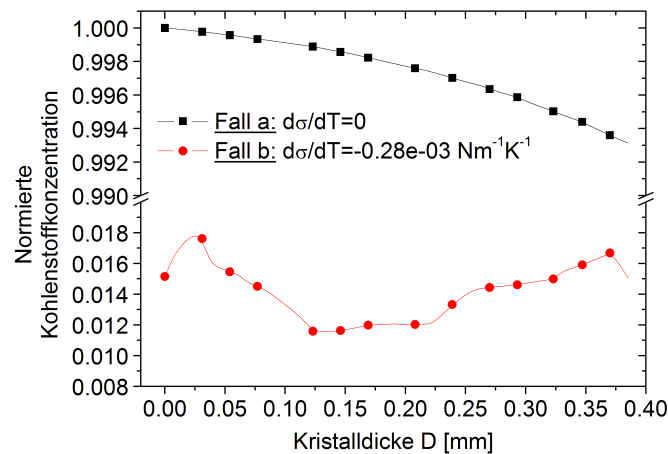


Abbildung 6.11.: Berechnete radiale Kohlenstoffverteilung vor der Phasengrenze für den Fall a: Auftriebskonvektion, Fall b: Marangonikonvektion

6.5. 3D-Modellierung der Schmelzregion

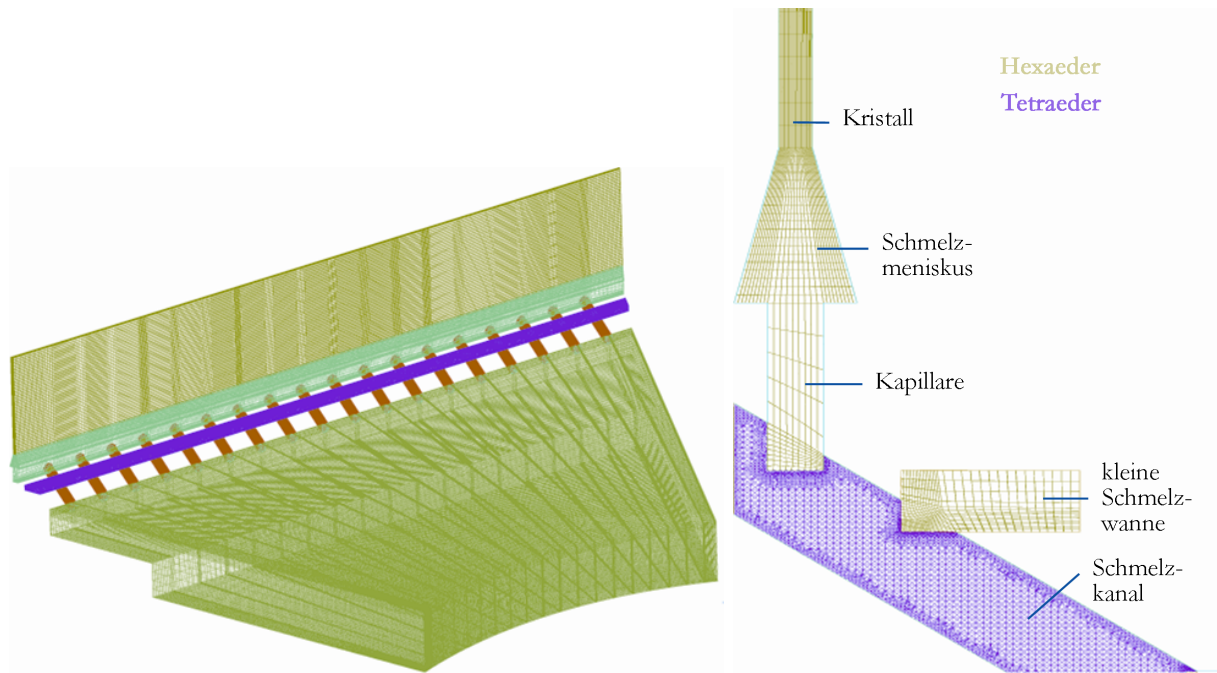
6.5.1. Konstruktion des Schmelzvolumens

Um die relevante Schmelzregion zu konstruieren, bedarf es zuerst der Konstruktion des Schmelztiegels, einschließlich der Schmelzkanäle und des Formgebers. Die Tiegelgeometrie wurde mit dem CAD-Programm SolidWorks erstellt. Schwankungen des Schmelzpegels während der Züchtung werden durch zwei kleine Schmelzwannen in der Nähe des Schmelzmeniskuses kompensiert, die mit dem Schmelzkanal direkt verbunden sind.

Da für die Modellierung nur das Schmelzvolumen betrachtet werden soll, füllt man den konstruierten Tiegel theoretisch mit Schmelze auf. Anschließend subtrahiert man das Tiegelvolumen vom Schmelzvolumen und erhält somit das relevante Schmelzvolumen. Das Schmelzvolumen wird jetzt noch um den Schmelzmeniskus und einen Teil des Kristalls ergänzt. Die Form des Schmelzmeniskus wurde aus den vorhergehenden Rechnungen, Abschnitt 6.4.2, übernommen.

6.5.2. Netzgenerierung

Die Vernetzung des relevanten Schmelzvolumens erfolgte mit dem Programm ICEMCFD von ANSYS, siehe Abschnitt 4.2.2. Das generierte Netz besteht aus Hexaedern und Tetraedern. Für die Schmelzkanäle wurden Tetraeder verwendet, da die Erzeugung von Hexaedern sich als problematisch herausstellte. Die nach der Blocking-Methode generierten Hexaeder im Schmelzkanal zeigten eine für numerische Berechnungen unzureichende Netzqualität. Speziell die Orthogonalität zwischen den einzelnen Zellflächen lag unterhalb des erforderlichen Kriteriums. Um den Rechenaufwand so gering wie möglich zu halten, wird nur ein Achtel des Tiegelsystems betrachtet, d.h. eine Oktagonseitenfläche mit dem dazugehörigen Schmelzvolumen. Das vollständig vernetzte Schmelzvolumen einschließlich



(a) Globale Ansicht des vollständig vernetzten Schmelzvolumens (b) Ausschnitt des generierten Netzes im Bereich des Schmelzmeniskus

Abbildung 6.12.: Generiertes Netz für ein Achtel des Schmelzvolumens, einschließlich Kristall

Kristall ist in Abbildung 6.12 a gegeben. Der Übergang der finiten Volumen von Tetraeder auf Hexaeder wird in Abbildung 6.12 b am Beispiel des Schmelzmeniskus deutlich. Das Netz setzt sich aus 1.56 Mio Tetraedern, 1.42 Mio Hexaedern und 24200 Pyramiden zusammen.

6.5.3. Numerisches Modell

Die numerischen Berechnungen wurden unter Benutzung des Softwareprogrammes FLUENT durchgeführt. Nähere Ausführungen zu den mathematischen Modellen und der Software befinden sich in Abschnitt 4.6. Das numerische Modell und die implementierten Rand- und Anfangsbedingungen sind in Abbildung 6.13 dargestellt. Die in der Simulation verwendeten Materialparameter für Silizium sind in Tabelle B.1 zusammengefasst. Gezeigt wird ein Schnitt durch das Schmelzvolumen und den Kristall in der x-z-Ebene. Ausgangspunkt der Berechnungen zur Schmelzströmung und zum Stofftransport ist die Kenntniss der Temperaturrandbedingungen. Die Temperaturen wurden aus der globalen Modellierung, Abschnitt 6.3.3, auf das 3D-Schmelzvolumen übertragen. Die schwarzen Linien in Abbildung 6.13 kennzeichnen die Tiegelwand. Sie stellt im Modell eine Kohlenstoffquelle dar und geht über den diffusiven Fluss mit in die Berechnung ein. Für die Kohlenstoffkonzentration am Tiegel gilt die Annahme: $C_{(C)} = 43 \text{ ppm}$, das entspricht der maximalen Kohlenstofflöslichkeit kurz oberhalb des Schmelzpunktes von Silizium. Die Temperaturabhängigkeit der Kohlenstofflöslichkeit wird vernachlässigt. Des Weiteren gilt an festen Begrenzungsflächen für die Strömung die Haftbedingung (no slip): $V = 0$. An

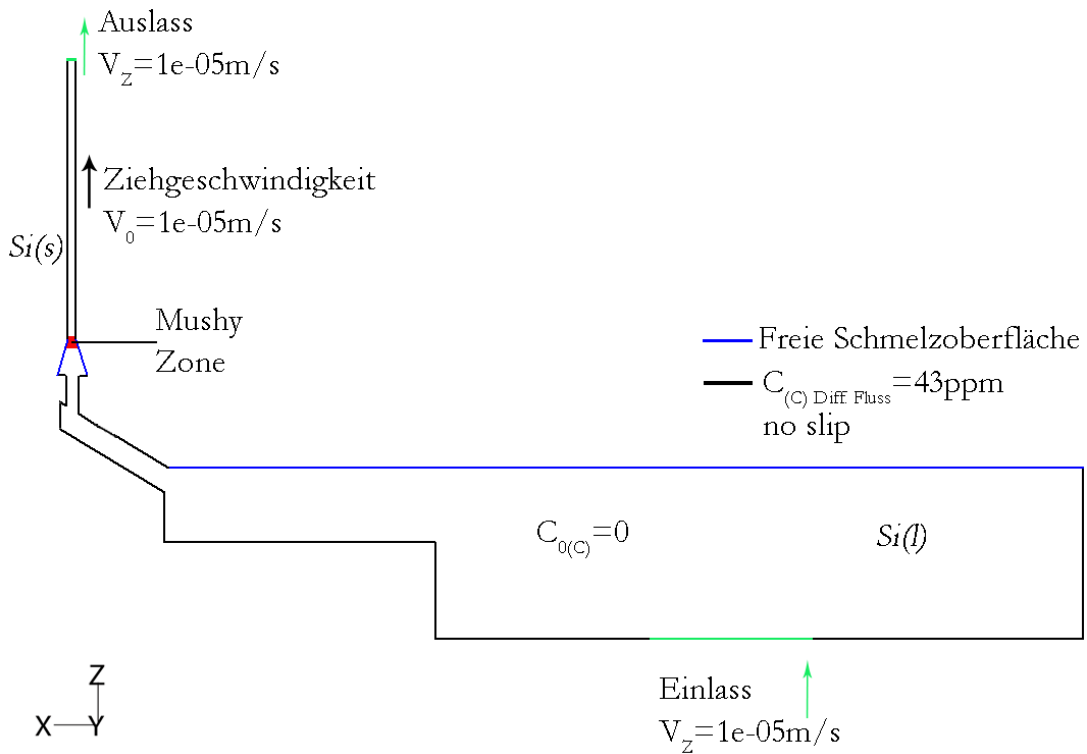


Abbildung 6.13.: Schematische Darstellung des Numerischen Modells in der x-z-Ebene und der implementierten Rand- und Anfangsbedingungen

den freien Schmelzoberflächen (blaue Linien) dagegen gilt aufgrund der Marangonikonvektion: $\partial\sigma/\partial T = -0.28 \cdot 10^{-3} \text{ N/mK}$. Das Nachchargieren der Siliziumpellets wird durch eine Einlassströmung $V_Z = 1 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$ und das Herausziehen des Kristalls durch eine Auslassströmung $V_Z = 1 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$ berücksichtigt. Dies ist notwendig, um während der Berechnung ein konstantes Schmelzvolumen (Massegleichgewicht) zu gewährleisten. Der Eintrag der latenten Wärme wird über die Ziehrate $V_0 = 1 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$ mit berücksichtigt.

Zu Beginn der Kristallisation $t = 0$ ist die Schmelze kohlenstofffrei, $C_{(0)(C)} = 0 \text{ ppm}$. Die nachfolgenden Berechnungen erfolgen jeweils mit und ohne Berücksichtigung der Marangonikonvektion, analog zu den Berechnungen aus Abschnitt 6.4.2. An den Schnittflächen der Geometrie gilt die Symmetrierandbedingung. Die Berechnung für eine Prozesszeit von $t = 400 \text{ sec}$, bei einer Zeitschrittweite $\Delta t = 0.5 \text{ sec}$, nimmt ca. einen Tag in Anspruch.

6.5.4. Kristallisation unter Ausschluss der Marangonikonvektion

6.5.4.1. Temperaturfeld

In den Abbildungen B.1 bis B.4 im Anhang B sind die Ergebnisse zur Berechnung des Temperaturfeldes dargestellt. Die Temperaturverteilung in der großen Schmelzwanne sowie im Bereich der Schmelzkanäle wird in den Abbildungen B.1 und B.2 gezeigt. Es existieren Temperaturgradienten in alle drei Raumrichtungen. Speziell im mittleren Bereich der Schmelzkanäle nimmt die Temperatur zu. Das Temperaturfeld in der x-z-Ebene, Abbildung B.3 ist im Bereich des Tiegelbodens durch erhöhte Temperaturen charakteri-

siert. Die Temperaturen betragen dort um die $T = 1715$ K. Die Phasengrenze fest/flüssig ist zur Schmelze hin konvex durchgebogen, siehe Abbildung B.4.

6.5.4.2. Schmelzströmung

Der zeitliche Verlauf der Geschwindigkeitsbeträge in der x-z-Ebene ist in den Abbildungen B.5 bis dargestellt. Nach $t = 80$ sec stellt sich in der Schmelze ein dynamisches Gleichgewicht ein. Ab diesem Zeitpunkt sind die Geschwindigkeitsbeträge konstant, die Schmelzströmung zeigt stationäres Verhalten. Die Strömungsgeschwindigkeit ist im Bereich der großen Schmelzwanne am höchsten, sie beträgt ca. $V = 3.4 \cdot 10^{-3}$ m/s.

Die globale Strömungsstruktur in der großen Schmelzwanne, wird in Abbildung B.10 anhand der Stromliniendarstellung verdeutlicht. Aufgrund der hohen Temperaturgradienten im mittleren Teil des Schmelzvolumens ist dieser durch eine intensive Schmelzströmung charakterisiert. Die Schmelzströmung besitzt Geschwindigkeitskomponenten in alle drei Raumrichtungen. Zur besseren Veranschaulichung der Strömungsstruktur werden verschiedene Schnitte durch das 3D Strömungsfeld betrachtet. Abbildung B.11 zeigt das Vektorfeld der Geschwindigkeit in der x-z-Ebene. In der großen Schmelzwanne ist die Strömung radial nach innen gerichtet, sie wird durch eine Konvektionszelle angetrieben. Am Eingang zum Schmelzkanal kommt es zur Ausbildung einer entgegengesetzt strömenden Konvektionszelle. Die Schmelze strömt aufwärts durch den Schmelzkanal in Richtung des Schmelzmeniskus. Aufgrund der Verengung des Schmelzvolumens steigen die Geschwindigkeiten im Schmelzkanal wieder an. Die Größenordnung der Strömungsgeschwindigkeit beträgt ca. $V = 1 \cdot 10^{-3}$ m/s. Im Meniskusbereich und in den kleinen Schmelzwannen ist die Strömungsgeschwindigkeit um eine Größenordnung kleiner.

Die Betrachtung des Strömungsfeldes in der y-z-Ebene, Abbildung B.12, verdeutlicht die 3D Strömungsstruktur im Schmelzvolumen. Zwei entgegengesetzt rotierende Konvektionszellen treiben die Schmelzströmung in der y-z-Ebene an. In der x-y-Ebene, Abbildung B.13 und B.14, ist die Strömung im oberen Bereich hauptsächlich radial nach innen gerichtet. Im unteren Teil dagegen ist die Strömung radial nach außen gerichtet. In der Mitte kommt es zur Ausbildung einer entgegengesetzt strömenden Konvektionszelle.

Die Verhältnisse in den Schmelzkanälen werden durch einen Anschnitt des Schmelzkanalsystems in Abbildung B.15 verdeutlicht. In allen Schmelzkanälen ist die Strömung aufwärts in Richtung Schmelzmeniskus gerichtet. Im Kapillarspalt strömt die Schmelze aufgrund von Temperaturgradienten in y-Richtung zwischen den einzelnen Schmelzkanälen, siehe Abbildung B.16.

6.5.4.3. Kohlenstoffsegregation

In den Abbildungen B.17 bis B.21 ist der zeitliche Verlauf der Kohlenstoffverteilung in der x-z-Ebene dargestellt. Zu Beginn der Kristallisation $t = 1$ sec hat sich in der Schmelze noch kein Kohlenstoff angereichert. An der Tiegelwandung bildet sich eine diffusive Kohlenstofffrandschicht aus. Die Kohlenstoffkonzentration an der Tiegelwand beträgt 43

ppm, das entspricht einer Massefraktion von $4.3 \cdot 10^{-5}$. Mit zunehmender Prozesszeit wird der Kohlenstoff durch die sich ausbildende Schmelzströmung von der Tiegelwandung in das Innere der Schmelze abtransportiert. Der Kohlenstoff reichert sich bevorzugt in den Schmelzkanälen und im Meniskusbereich an. In der großen Schmelzwanne bleibt der Kohlenstoff aufgrund der verstärkten Schmelzkonvektion und des größeren Schmelzvolumens zuerst unterhalb der Konzentration im Bereich der Schmelzkanäle und des Meniskus. Mit fortschreitender Prozesszeit gleichen sich die Konzentrationsverhältnisse aus. Der Kohlenstoff verteilt sich nahezu homogen in der Schmelze.

Den zeitlichen Verlauf der Kohlenstoffkonzentration am Ein- und Auslass des Schmelzkanals sowie unmittelbar vor der Phasengrenze zeigt Abbildung 6.14. Am Auslass des

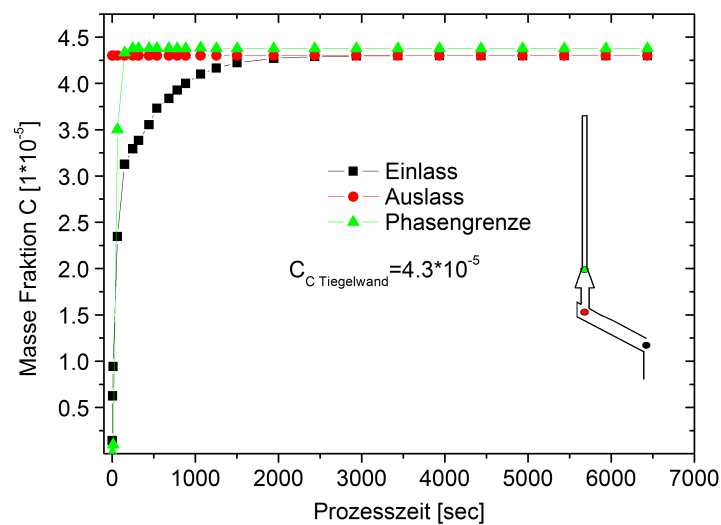
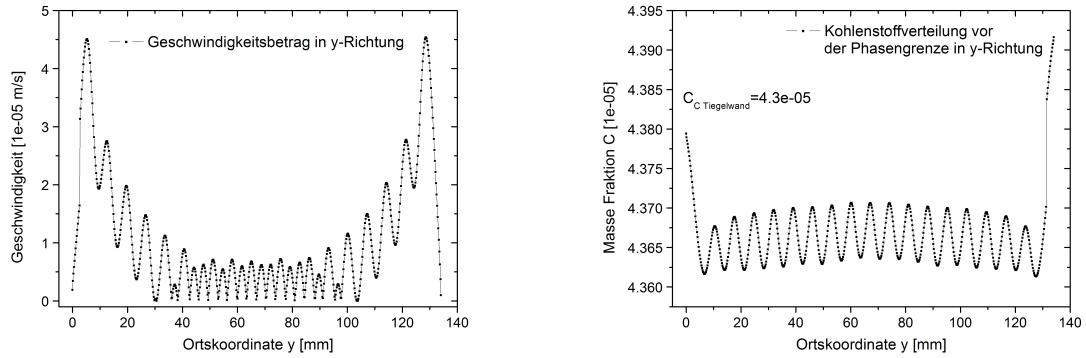


Abbildung 6.14.: Zeitliche Veränderung der Kohlenstoffkonzentration am Ein- und Auslass, sowie unmittelbar vor der Phasengrenze unter Ausschluss der Marangonikonvektion

Schmelzkanals und an der Phasengrenze erreicht die Kohlenstoffkonzentration, unmittelbar zu Beginn der Kristallisation, die maximale Kohlenstofflöslichkeit. Nach $t=2500$ sec hat sich der Kohlenstoff homogen in der Schmelze verteilt, so dass die Konzentration am Einlass der am Auslass und an der Phasengrenze entspricht. Ab diesem Zeitpunkt bleiben die Konzentrationsverhältnisse in der Schmelze unverändert.

Der Einfluss der vor der Phasengrenze herrschenden Strömungsverhältnisse auf die Kohlenstoffverteilung in y-Richtung ist in Abbildung 6.15 dargestellt. Kohlenstoff reichert sich sich bevorzugt in den Bereichen niedriger Strömungsgeschwindigkeiten an, da dort weniger Kohlenstoff abtransportiert werden kann. Periodische Schwankungen der Strömungsgeschwindigkeit ziehen ebenfalls Schwankungen der Kohlenstoffverteilung nach sich. Zwischen den Strömungsverhältnissen und der Kohlenstoffverteilung besteht ein direkter Zusammenhang.



(a) Verteilung der y-Geschwindigkeitskomponente unmittelbar vor der Phasengrenze (b) Kohlenstoffverteilung in y-Richtung unmittelbar vor der Phasengrenze

Abbildung 6.15.: Einfluss der Strömungsverhältnisse auf die resultierende Kohlenstoffverteilung vor der Phasengrenze

6.5.5. Kristallisation unter Berücksichtigung der Marangonikonvektion

6.5.5.1. Temperaturfeld

Für das Temperaturfeld in der Schmelze ergeben sich unter Berücksichtigung der Marangonikonvektion keine Veränderungen. Das Temperaturfeld bleibt von der Marangonikonvektion im wesentlichen unbeeinflusst. Der einzige Unterschied zeigt sich in der Form der Phasengrenze. Sie ist nahezu eben.

6.5.5.2. Schmelzströmung

Der zeitliche Verlauf der Geschwindigkeitsbeträge in der x-z-Ebene ist in den Abbildungen B.23 bis dargestellt. Nach $t = 80$ sec stellt sich in der Schmelze ein dynamisches Gleichgewicht ein. Ab diesem Zeitpunkt sind die Geschwindigkeitsbeträge konstant, die Schmelzströmung zeigt stationäres Verhalten. Die Strömungsgeschwindigkeit ist im Bereich der Schmelzoberflächen am höchsten, sie beträgt ca. $V = 3.44 \cdot 10^{-2}$ m/s.

Die globale Strömungsstruktur in der großen Schmelzwanne wird in Abbildung B.27 anhand der Stromliniendarstellung verdeutlicht. Besonders deutlich erkennt man den Einfluss der Marangonikonvektion an der freien Schmelzoberfläche in der großen Schmelzwanne und im Meniskusbereich. Die Geschwindigkeitsbeträge sind dort am höchsten. Die Schmelzströmung besitzt Geschwindigkeitskomponenten in alle drei Raumrichtungen. Zur besseren Veranschaulichung der Strömungsstruktur werden verschiedene Schnitte durch das 3D Strömungsfeld betrachtet.

Abbildung B.28 zeigt das Vektorfeld der Geschwindigkeit in der x-z-Ebene. In der großen Schmelzwanne ist die Strömung durch drei Konvektionszellen charakterisiert. Sie strömen jeweils in entgegengesetzte Richtung. In den Schmelzkanälen wird sowohl aufwärts- als auch abwärtsgerichtete Strömung beobachtet. Die Ursachen für diesen Effekt werden später im Text erläutert. Im Schmelzmeniskus kommt es zur Ausbildung einer aufwärtsge-

richteten Oberflächenströmung, die sich bei Erreichen der Phasengrenze umkehrt.

Die Betrachtung des Strömungsfeldes in der y-z-Ebene, Abbildung B.29, verdeutlicht die 3D Strömungsstruktur im Schmelzvolumen. Es bilden sich zahlreiche Konvektionszellen aus, die in gleiche Richtung rotieren. Im mittleren Teil treten zusätzlich Konvektionszellen auf, die sich auf den Bereich der Schmelzoberfläche beschränken. Sie rotieren in entgegengesetzte Richtung. In der x-y-Ebene, Abbildung B.30 und B.31, ist die Strömung im oberen Bereich der großen Schmelzwanne sowohl radial nach innen als auch nach außen gerichtet. Im unteren Teil dagegen ist die Strömung radial nach außen gerichtet. In der Mitte kommt es zur Ausbildung einer entgegengesetzt strömenden Konvektionszelle.

Die Verhältnisse in den Schmelzkanälen werden durch einen Anschnitt des Schmelzkanalsystems in Abbildung B.32 verdeutlicht. In den sechs mittleren Schmelzkanälen ist die Strömung abwärts in Richtung große Schmelzwanne gerichtet. In den restlichen äußeren Schmelzkanälen strömt die Schmelze aufwärts Richtung Kapillarspalt. Ursache für die abwärtsgerichtete Strömung in den Schmelzkanälen ist die unmittelbar vor den Schmelzkanälen angrenzende Konvektionsrolle. Sie strömt tangential am Schmelzkanaleinlass entlang und dann radial nach innen, wodurch ein Unterdruck aufgebaut wird. Der Druck ist so groß, dass die Schmelze abwärts strömt.

6.5.5.3. Kohlenstoffsegregation

In den Abbildungen B.33 bis B.37 ist der zeitliche Verlauf der Kohlenstoffverteilung in der x-z-Ebene dargestellt. Die Kohlenstoffverteilung ergibt sich analog zu Abschnitt 6.5.4.3. Den zeitlichen Verlauf der Kohlenstoffkonzentration am Ein- und Auslass des Schmelzkanals, sowie unmittelbar vor der Phasengrenze zeigt Abbildung 6.16.

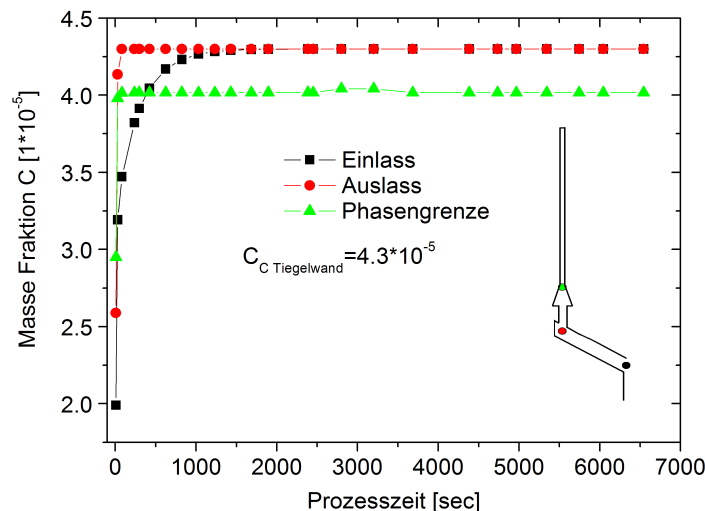
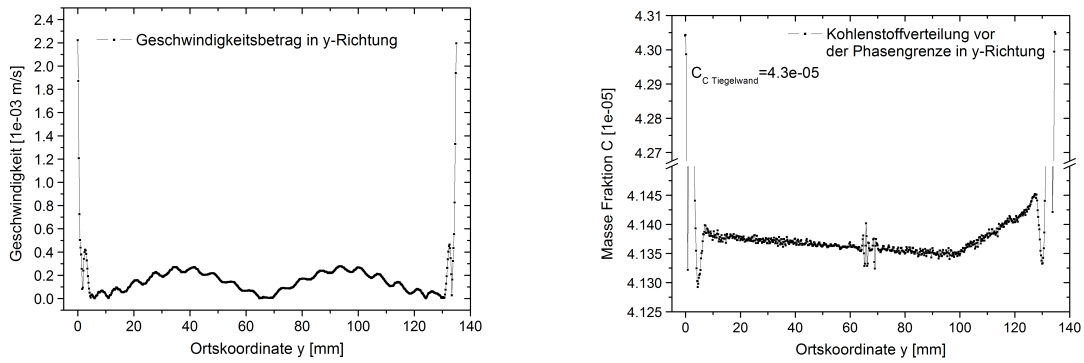


Abbildung 6.16.: Zeitliche Veränderung der Kohlenstoffkonzentration am Ein- und Auslass, sowie unmittelbar vor der Phasengrenze unter Berücksichtigung der Marangonikonvektion

Am Auslass und an der Phasengrenze stellen sich unmittelbar zu Beginn der Kristalli-



(a) Verteilung der y-Geschwindigkeitskomponente (b) Kohlenstoffverteilung in y-Richtung unmittelbar vor der Phasengrenze

Abbildung 6.17.: Einfluss der Strömungsverhältnisse auf die resultierende Kohlenstoffverteilung vor der Phasengrenze

sation konstante Konzentrationsverhältnisse ein. Die Konzentration am Einlass entspricht nach ca. $t = 1500$ sec der Konzentration am Auslass. Die Konzentration an der Phasengrenze bleibt davon unbeeinflusst. Sie ist ca. um den Faktor 0,9 kleiner und liegt somit unterhalb der maximalen Kohlenstofflöslichkeit. Im Weiteren bleiben die Konzentrationsverhältnisse zu jedem Zeitpunkt bestehen.

Der Einfluss der vor der Phasengrenze herrschenden Strömungsverhältnisse auf die Kohlenstoffverteilung in y-Richtung ist in Abbildung 6.17 dargestellt. Kohlenstoff reichert sich bevorzugt in den Bereichen niedriger Strömungsgeschwindigkeiten an, da dort weniger Kohlenstoff abtransportiert werden kann. Da sich Kohlenstoff schon zu Beginn im Meniskus anreichert, fallen die Konzentrationsunterschiede in y-Richtung geringer aus.

6.5.6. Vergleich der Ergebnisse zur Kristallisation mit und ohne Marangonikonvektion

Der Einfluss der Marangonikonvektion auf das Temperaturfeld bleibt im Wesentlichen auf das Gebiet am Schmelzmeniskus beschränkt. Durch die verstärkte Schmelzkonvektion kommt es zum Abbau radialer Temperaturgradienten und damit zu einer Abflachung der Phasengrenzform.

Berücksichtigt man den Einfluss der Marangonikonvektion, so liegen die Strömungsgeschwindigkeiten ca. eine Größenordnung höher als ohne Marangonikonvektion. In der großen Schmelzwanne ist im vorderen Bereich der mittleren Schmelzkanäle die Strömung so groß, dass die Schmelze aus den Kanälen entgegengesetzt zum Schmelzmeniskus zurück in die große Schmelzwanne strömt. Das heißt, für einen kritischen Temperaturkoeffizienten der Oberflächenspannung $0 \leq \partial\sigma/\partial T \leq -0,28 \cdot 10^{-3}$ N/mK wird durch die generierte Oberflächenströmung vor den Schmelzkanälen ein Unterdruck erzeugt, der die Schmelze in den Kanälen entgegengesetzt strömen lässt. Für Werte unterhalb des kritischen Temperaturkoeffizienten bleibt die Strömung aufwärts in Richtung Meniskus gerichtet.

Unter Berücksichtigung der Marangonikonvektion bleibt die Kohlenstoffkonzentration im Bereich unmittelbar vor der Phasengrenze immer unterhalb der maximalen Kohlenstofflöslichkeit. Für den Fall ohne Marangonikonvektion entsprechen die Werte genau der maximalen Kohlenstofflöslichkeit an jedem der drei Beobachtungspunkte. Die radiale Kohlenstoffverteilung vor der Phasengrenze ist stark durch die dort herrschenden Strömungsverhältnisse vorgegeben. Radiale periodische Schwankungen der Strömungsgeschwindigkeit und somit auch der Impuls- und Konzentrationsgrenzschichtdicke führen zu radialen Inhomogenitäten. Unter Ausschluss der Marangonikonvektion sind diese stärker ausgeprägt. Die Bestimmung der radialen Kohlenstoffverteilung an EFG-Material mittels FT-IR bestätigt die numerischen Resultate. Abbildung 6.18 zeigt die relative Schwankung der Kohlenstoffkonzentration in Abhängigkeit vom Radius.

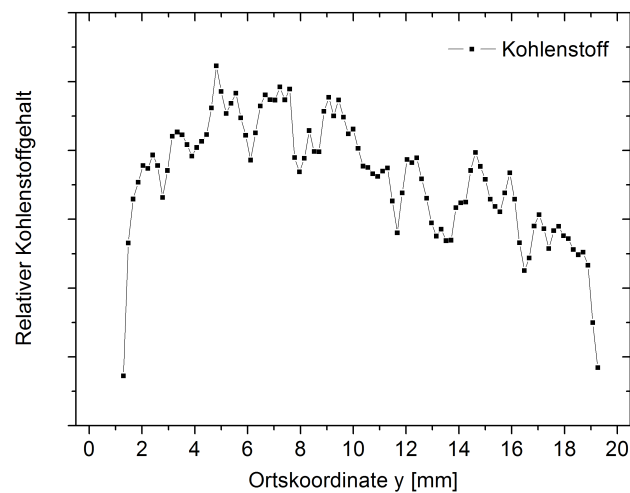


Abbildung 6.18.: Mittels FT-IR bestimmte radiale Kohlenstoffverteilung

7. Zusammenfassung und Ausblick

7.1. Züchtung von Ga-dotierten Germaniumkristallen nach dem VGF-Verfahren mit RMF

Die longitudinale und laterale Homogenität der Ladungsträgerverteilung im Kristall hängt im Wesentlichen von den Prozessbedingungen während der Kristallisation ab. Eine zentrale Rolle spielt dabei die Konvektion in der Schmelze in Hinblick auf die Verteilung von Dotierstoffen, Verunreinigungen und Defekten im Kristall. In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluss der RMF-induzierten Strömung auf das Segregationsverhalten bei der Züchtung von Ga-dotierten Germaniumkristallen nach dem VGF-Verfahren numerisch und experimentell untersucht. Durch den Einsatz eines RMF lassen sich Kristalle mit einer verbesserten axialen und radialen Homogenität der Ladungsträgerverteilung herstellen.

Globale Modellierung der VGF-Anlage:

Die numerische Simulation der VGF-Anlage erweist sich als hilfreiches Instrument zur Optimierung und Entwicklung von Züchtungsprozessen. Mit Hilfe des Softwareprogrammes CrysVUn wurde ein globales Modell der VGF-Anlage entwickelt, welches eine gute Übereinstimmung mit Messungen an der realen Ofenanlage zeigt. Durch die Lösung des inversen Problems mit Temperaturvorgabe im Kristall und in der Schmelze lassen sich Züchtungsprozesse effizient entwickeln und optimieren. Für diese Anlage wurde erstmalig ein Züchtungsprozess entwickelt, der es erlaubt, Kristalle mit einer konstanten Wachstumsgeschwindigkeit zu züchten. Die entwickelten Prozesse bilden die Grundlage für weitere Versuche mit RMF.

Numerische Simulation RMF-induzierter Strömung:

Die meridionalen Geschwindigkeitsbeträge für die RMF-induzierte Strömung sind im Vergleich zur Auftriebskonvektion um eine Größenordnung größer. Das Maximum der Strömungsgeschwindigkeit wird durch das RMF in Richtung Phasengrenze verschoben, woraus eine deutliche Abnahme der Impuls- und Konzentrationsgrenzschichtdicke vor der Phasengrenze resultiert. Wird die Schmelzströmung durch Auftriebskonvektion dominiert, ergibt sich in radiale Richtung zur Kristallmitte hin ein Anstieg der Impuls- und Konzentrationsgrenzschichtdicke. Für die RMF-induzierte Strömung ist die Ausdehnung der Grenzschicht in radiale Richtung nahezu konstant. Für das Segregationsverhalten mit RMF resultiert daraus ein verringerter Einbau des Dotierstoffs in axiale Richtung und eine homogenere Verteilung in radiale Richtung des Kristalls.

Durch die Bestimmung der kritischen magnetischen Taylorzahl für verschiedene Aspektverhältnisse der Schmelze konnten die optimalen RMF-Parameter bestimmt werden. Das ermöglicht die Züchtung von Kristallen unter stationären Strömungsbedingungen und

damit die Vermeidung von Mikrosegregationseffekten im Kristall. Die kontinuierliche Anpassung der RMF-Parameter in Abhängigkeit vom Aspektverhältnis der Schmelze erlaubt die Züchtung mit einer maximal möglichen Durchmischung der Schmelze im stationären Strömungsregime.

Transiente Berechnungen zum Stofftransport von Ga bei Auftriebskonvektion:

Mit Hilfe eines transienten Erstarrungsmodells wurde die 2d-Galliumverteilung im Kristall für einen vollständigen Züchtungsprozess berechnet. Die Schmelze wird zu Beginn durch drei entgegengesetzt rotierende Konvektionszellen angetrieben. Sobald die Wachstumsgeschwindigkeit einen konstanten Wert erreicht, vereinigen sich die drei Konvektionszellen zu einer Einzigen. Wird die Schmelze durch drei Konvektionszellen angetrieben, reichert sich Gallium bevorzugt in der Konvektionszelle oberhalb der Phasengrenze an. Ein Austausch von Gallium mit den anderen Konvektionszellen erfolgt dabei nicht. Erst nach Vereinigung der drei Konvektionszellen ist die Schmelze vollständig durchmischt. Während der Vereinigung der drei Konvektionszellen kommt es zu einem Konzentrationseinbruch im axialen Segregationsprofil, da ein vollständiger Konzentrationsausgleich in der Schmelze stattfindet. Dieser Effekt wurde ebenfalls experimentell bestätigt. Eine bessere Durchmischung der Schmelze ist gegeben, wenn die gesamte Schmelze durch eine einzige Konvektionszelle angetrieben wird. Dies muss bei der Entwicklung von Züchtungsprozessen durch geeignete Wahl thermischer Randbedingungen berücksichtigt werden.

Für die radiale Galliumverteilung ergibt sich, wie erwartet, eine Anreicherung des Galliums zur Kristallmitte hin, da im Bereich der Kristallmitte die zur Phasengrenze tangential verlaufende Strömung beträchtlich abnimmt. Allerdings erscheinen die Konzentrationsmaximas in der Kristallmitte ungewöhnlich stark in ihrer Ausprägung. Vergleichsrechnungen mit einem 3d-Modell zeigen, dass im Bereich der Symmetrieachse die Geschwindigkeiten wieder zunehmen und damit zwar das Konzentrationsmaxima in der Kristallmitte bestehen bleibt aber deutlich reduziert ist. Die Annahme axialsymmetrischer Modelle ist daher nicht im vollen Umfang gewährleistet. Zur exakten Beschreibung der radialen Segregation muss die vollständige 3d-Modellierung des Schmelzvolumens herangezogen werden.

Kristallzüchtungsexperimente:

Der Einfluss der RMF-induzierten Strömung auf das axiale und radiale Makrosegregationsverhalten wurde experimentell für das System Ga:Ge untersucht. Unter RMF-Einwirkung ist die Galliumkonzentration in axialer Richtung um bis zu 17 % reduziert. Der effektive variable Verteilungskoeffizient ist deutlich kleiner als der für Auftriebskonvektion. Es gilt: $k_0 < k_{eff}(\text{mit RMF}) < k_{eff}(\text{ohne RMF}) < 1$.

Für die radiale Verteilung ergibt sich unter Einfluss eines RMF im Vergleich zur auftriebsinduzierten Konvektion eine nahezu homogene Verteilung des Dotierstoffs in radialer Richtung. Unterschiedlich starke Anstiege der Wachstumsgeschwindigkeit beeinflussen die radiale Dotierstoffverteilung deutlich. Steigt die Wachstumsgeschwindigkeit langsam an, ergibt sich im Vergleich mit einem schnellen Anstieg eine homogenere radiale Verteilung. Es konnte experimentell nachgewiesen werden, dass bei schnellem Ansteigen der Wachs-

tumsgeschwindigkeit in Kombination mit einem RMF eine ähnliche radiale Homogenität erreicht wird wie für ein langsames Ansteigen ohne RMF. Die stärkere Durchbiegung der Phasengrenze, resultierend aus dem starken Anstieg der Wachstumsgeschwindigkeit und der einhergehenden verstärkten radialen Segregation, kann durch das RMF kompensiert werden. Mittels RMF können Kristalle gleichbleibender Homogenität schneller gezüchtet werden.

Die in dieser Arbeit dargelegten Resultate bestätigen das Potential der Anwendung Rotierender Magnetfelder in der Kristallzüchtung zur Optimierung der Kristalleigenschaften. Eine Möglichkeit für zukünftige Arbeiten besteht in weiterführenden Untersuchungen zur Übertragung der gewonnenen Erkenntnisse auf größere Züchtungsgeometrien und kommerzielle Halbleiter wie GaAs und Silizium.

7.2. Kohlenstofftransport bei der Herstellung von Solarsilizium nach dem EFG-Verfahren

Aus technologischen Gründen werden beim EFG-Verfahren Formgeber und Tiegel aus Graphit verwendet. Graphit besitzt ein günstiges Benetzungsverhalten mit flüssigem Silizium. Dies ist für eine präzise Kontrolle des Meniskus und damit der Form des Kristalls erforderlich. Graphit aber reagiert mit flüssigen Silizium, was zu einer Anreicherung des Kohlenstoffs in der Schmelze führt. Sobald die Kohlenstoffkonzentration die Löslichkeitsgrenze in flüssigem Silizium überschreitet, kann sich Kohlenstoff in Form von SiC aus der Schmelze ausscheiden. Ziel dieser Arbeit ist es gewesen, die Strömungsdynamik in der Schmelze und den damit in Zusammenhang stehenden Transport von Kohlenstoff durch Lösung der hydrodynamischen Grundgleichungen aufzuzeigen. Der Schwerpunkt dieser Arbeit beschäftigte sich mit der Entwicklung eines 3d-Modells zur Berechnung der Konvektionsverhältnisse im Schmelzvolumen und des daraus resultierenden Kohlenstofftransports. Zusätzlich sollte der Einfluss der Marangonikonvektion auf den Wärme- und Stofftransport geklärt werden.

Für das zu untersuchende Schmelzvolumen wurde ein 3d-Modell entwickelt. Die erforderlichen Temperaturrandbedingungen wurden aus dem bereits bestehenden axialsymmetrischen Modell der EFG-Anlage übernommen. In den Berechnungen wurden die Fälle der reinen Auftriebskonvektion sowie in Kombination mit Marangonikonvektion berücksichtigt. Die Berechnungen zum Kohlenstofftransport erfolgten transient. Bei Betrachtung der Schmelzkonvektion ergeben sich komplexe Strömungsmuster mit Geschwindigkeitskomponenten in alle drei Raumrichtungen. Diese Ergebnisse zeigen, dass zur exakten Beschreibung der Schmelzkonvektion und der daraus resultierenden Kohlenstoffverteilung eine 3d-Modellierung notwendig ist.

Der Einfluss der Marangonikonvektion auf das Temperaturfeld bleibt im Wesentlichen auf das Gebiet am Schmelzmeniskus beschränkt. Durch die verstärkte Schmelzkonvektion im Meniskusbereich kommt es zum Abbau radialer Temperaturgradienten und damit

zu einer Abflachung der Phasengrenzform. Die Strömungsgeschwindigkeiten sind, unter Berücksichtigung der Marangonikonvektion, um ca. eine Größenordnung größer. In der großen Schmelzwanne ist im vorderen Bereich der mittleren Schmelzkanäle die Strömung so groß, dass die Schmelze aus den Kanälen entgegengesetzt zum Schmelzmeniskus zurück in die große Schmelzwanne strömt. Das heisst, für einen kritischen Temperaturkoeffizienten der Oberflächenspannung $0 \leq \partial\sigma/\partial T \leq -0.28 \cdot 10^{-3} \text{ Nm}^{-1}\text{K}^{-1}$ wird durch die generierte Oberflächenströmung vor den Schmelzkanälen ein Unterdruck erzeugt, der die Schmelze in den Kanälen entgegengesetzt strömen lässt. Für Werte unterhalb des kritischen Temperaturkoeffizienten bleibt die Strömung aufwärts in Richtung Meniskus gerichtet.

Unter Berücksichtigung der Marangonikonvektion bleibt die Kohlenstoffkonzentration im Bereich unmittelbar vor der Phasengrenze immer unterhalb der maximalen Kohlenstofflöslichkeit. Für den Fall ohne Marangonikonvektion entsprechen die Werte genau der maximalen Kohlenstofflöslichkeit an jedem der drei Beobachtungspunkte. Die radiale Kohlenstoffverteilung vor der Phasengrenze ist stark durch die dort herrschenden Strömungsverhältnisse vorgegeben. Radiale periodische Schwankungen der Strömungsgeschwindigkeit und somit auch der Impuls- und Konzentrationsgrenzschichtdicke führen zu radialen Inhomogenitäten.

Zum besseren Verständnis des Wärme- und Stofftransports in der Siliziumschmelze, könnte das bereits bestehende 3d-Modell um das gesamte oder weitere Teile des zu betrachtenden Schmelzvolumens erweitert werden. Der Einfluss geometrischer Parameter, wie bspw. die Form und Größe der Schmelzkanäle und des Kapillarspaltes, auf die Schmelzkonvektion und somit auf den Kohlenstofftransport könnten untersucht werden.

A. Züchtung von Ga-dotierten Germaniumkristallen nach dem VGF-Verfahren mit RMF

A.1. Materialdaten

Flüssiges Germanium	
Wärmeleitfähigkeit λ	39 W (m ⁻¹ K ⁻¹)
Spezifische Wärmekapazität c_p	393 J (kg ⁻¹ K ⁻¹)
Dynamische Viskosität μ	7.44×10^{-4} kg (m ⁻¹ s ⁻¹)
Dichte ρ	5.51×10^3 kg m ⁻³
Dichte $\rho = f(T)$	$\rho(T) = 5.67 \times 10^3 - 0.542(T - T_S)$ kg m ⁻³
Thermischer Volumen- ausdehnungskoeffizient β	1.1×10^{-4} K ⁻¹
Elektrische Leitfähigkeit σ	1.6×10^6 S m ⁻¹
Schmelztemperatur T_S	1211.4 K
Latente Wärme ζ	700000 J Kg ⁻¹
Verteilungskoeffizient $k_0(\text{Ga})$	0.087
Diffusionskoeffizient D (Ga)	1.5×10^{-8} m ² s ⁻¹
Festes Germanium	
Wärmeleitfähigkeit λ	17 W (m ⁻¹ K ⁻¹)
Spezifische Wärmekapazität c_p	380 J (kg ⁻¹ K ⁻¹)
Dichte ρ	5.32×10^3 kg m ⁻³
Emissivität	0.55

Tabelle A.1.: In der numerischen Simulation verwendete Stoffwerte für flüssiges und festes Germanium [Jun93, RI00]

A. Züchtung von Ga-dotierten Germaniumkristallen nach dem VGF-Verfahren mit RMF

Graphit R6300 (EK90)	
Wärmeleitfähigkeit λ	35 W (m ⁻¹ K ⁻¹)
Emissivität	0.8
KVS164	
Wärmeleitfähigkeit λ	$0.104 \times 10^{-9} T^3 - 0.733228 \times 10^{-7} T^2 -$ $0.642236218 \times 10^{-5} T + 0.1711054327$ W (m ⁻¹ K ⁻¹)
Emissivität	0.8
Kanthal	
Wärmeleitfähigkeit λ	13 W (m ⁻¹ K ⁻¹)
Emissivität	0.5
Keramik	
Wärmeleitfähigkeit λ	$0.224 \times 10^{-10} T^4 - 0.11217424 \times 10^{-6} T^3 +$ $0.000213893473 T^2 - 0.1863677793 T + 69.108981513$
Emissivität	0.5
Kupfer	
Wärmeleitfähigkeit λ	350 W (m ⁻¹ K ⁻¹)
Emissivität	0.3
Luft	
Wärmeleitfähigkeit λ	$0.6593 \times 10^{-11} T^3 - 0.4302263385 \times 10^{-7} T^2 +$ $0.0000949175 T + 0.0008688684304$ W (m ⁻¹ K ⁻¹)
Emissivität	1
Quarzglas	
Wärmeleitfähigkeit λ	$0.133 \times 10^{-5} T^2 - 0.000144579 T + 1.350259$ W (m ⁻¹ K ⁻¹)
Emissivität	0.1
Transparenz (Wellenlänge)	260 nm - 2.6 μ m
Vakuum	
Wärmeleitfähigkeit λ	1×10^{-8} W (m ⁻¹ K ⁻¹)
Emissivität	1
pBN	
Wärmeleitfähigkeit λ	$\lambda_{\parallel} = 62.2, \lambda_{\perp} = 2.1$ W (m ⁻¹ K ⁻¹)
Emissivität	0.435

Tabelle A.2.: In der numerischen Simulation verwendete Stoffwerte für Ofen- und Ampullenmaterial [Jun93]

A.2. Vergleich von Auftriebs- und RMF-induzierter Konvektion

A.2.1. Auftriebskonvektion

Abbildung	a	b	c	d	e	f
H/D	3.71	2.94	2.53	1.82	1.06	0.58

Tabelle A.3.: Aspektverhältnisse H/D für die in Abbildung A.1 dargestellten Strömungsbilder

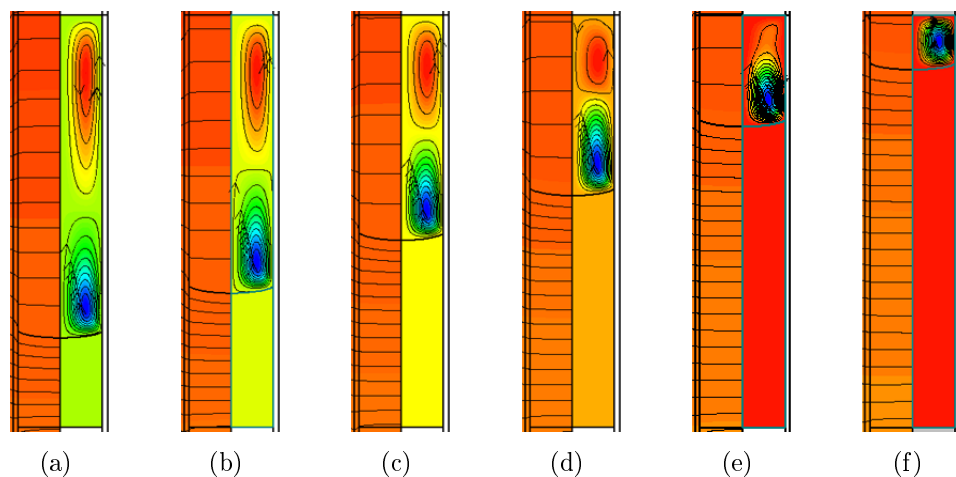


Abbildung A.1.: Temperaturfeld und Stromlinienfunktion für ausgewählte Schmelzhöhen des Versuches 2 mit einer konstanten Abkühlrate von 12 mm h^{-1} . Der Abstand der Temperaturisolinien beträgt 2 K .

A.2.2. RMF-induzierte Konvektion

Abbildung	a	b	c	d	e	f
H/D	3.71	2.94	2.53	1.82	1.43	1.06
$B \text{ [mT]}$	0.7	0.8	0.9	1.0	1.0	1.3
$\omega \text{ [Hz]}$	50	55	50	55	80	100
Ta_m	6399	9194	10578	14365	20894	44140
$w_{max} [1 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}]$	3.3	3.9	4.1	4.6	6.0	8.0

Tabelle A.4.: Aspektverhältnisse H/D , magnetische Feldstärke B , Frequenz ω , magnetische Taylorzahl Ta_m und die maximale azimuthale Geschwindigkeit w_{max} für die in Abbildung A.2 dargestellten Strömungsbilder

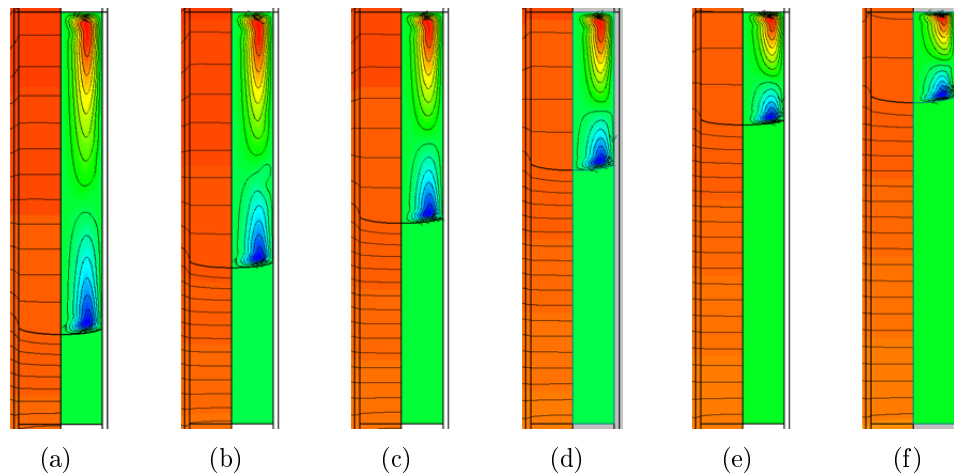


Abbildung A.2.: Temperaturfeld und Stromlinienfunktion für ausgewählte Schmelzhöhen des Versuches 2 mit einer konstanten Abkühlrate von 12 mm h^{-1} mit RMF

A.3. Transiente Berechnungen zum Stofftransport bei Auftriebskonvektion

A.3.1. User Defined Function (Solution ID: 825)

```
#include "udf.h"

int NPtsTm,NPtsData;
int DataIsRead = 0;
float *tmarr,*xarr,*yarr,*zarr,**Tarr;

DEFINE_ON_DEMAND(ReadFile)
{
    int n,i;
    float data;
    FILE* fp;

    fp = fopen("DataFile","r");
    if ( fp!=NULL )
        printf("Reading file \n");
    else
        printf("Error in opening file \n");

    fscanf(fp,"%d %d\n",&NPtsTm,&NPtsData);
    printf("\n");
    printf("There are %d time entries and %d spatial entries\n",NPtsTm,NPtsData);

    /* Dynamic allocation for 1D array */
```

```

tmarr = (float *) malloc(NPtsTm*sizeof(float));
xarr = (float *) malloc(NPtsData*sizeof(float));
yarr = (float *) malloc(NPtsData*sizeof(float));
zarr = (float *) malloc(NPtsData*sizeof(float));

/* Dynamic allocation for 2D array */
{
float *temp;
temp = (float * ) malloc(NPtsTm*NPtsData*sizeof(float));
Tarr = (float **) malloc(NPtsTm*sizeof(float *));

for(n=0;n<NPtsTm;n++)
    Tarr[n] = temp + n*NPtsData;
}

if ( (tmarr==NULL)|| (xarr==NULL)|| (yarr==NULL)|| (zarr==NULL)|| (Tarr==NULL) )
printf("Memory allocation error \n");

fscanf(fp, "\n");
printf("\n");
printf("The following is the %d time entries\n", NPtsTm);
for ( n=0;n<NPtsTm;n++ )
{
fscanf(fp, "%f \n", &data);
tmarr[n] = data;
printf(" %f\n", data);
}

fscanf(fp, "\n");
for ( i=0;i<NPtsData;i++ )
{
fscanf(fp, "%f \n", &data);
xarr[i] = data;
}

fscanf(fp, "\n");
for ( i=0;i<NPtsData;i++ )
{
fscanf(fp, "%f \n", &data);

```

A. Züchtung von Ga-dotierten Germaniumkristallen nach dem VGF-Verfahren mit RMF

```

yarr[i] = data;
}

fscanf(fp, "\n");
for ( i=0; i<NPtsData; i++ )
{
fscanf(fp, "%f \n", &data);
zarr[i] = data;
}

for ( n=0; n<NPtsTm; n++ )
{
fscanf(fp, "\n");
for ( i=0; i<NPtsData; i++ )
{
fscanf(fp, "%f \n", &data);
Tarr[n][i] = data;
}
}

DataIsRead = 1;
fclose(fp);

/* Output check */

printf("\n");
printf("The following is the %d coordinate entries\n", NPtsData);
for ( i=0; i<NPtsData; i++ )
{
printf(" %f %f %f\n", xarr[i], yarr[i], zarr[i]);
}

for ( n=0; n<NPtsTm; n++ )
{
printf("\n");
printf("The following is scalar data for time entry # %d\n", n);
for ( i=0; i<NPtsData; i++ )
{
printf(" %f\n", Tarr[n][i]);
}
}

```

A. Züchtung von Ga-dotierten Germaniumkristallen nach dem VGF-Verfahren mit RMF

```

    }
}

/*-----*/

float GetData(float xf, float yf, float zf, float tm)
{
    int n,nL,nU,i;
    float tmL,tmU,data,dataL,dataU,sf,smin;

    tm += 1.0e-7;

    /* Find the time bracket */

    nL = 0;
    nU = 1;
    tmL = tmarr[nL];
    tmU = tmarr[nU];

    for ( n=0;n<NPtsTm;n++ )
    {
        if ( (tm>=tmarr[n])&&(tm<=tmarr[n+1]) )
        {
            nL = n;
            nU = n+1;
            tmL = tmarr[nL];
            tmU = tmarr[nU];
            break;
        }
    }

    /* Find data at the lower and upper time bound */

    smin = 1.0e30;
    dataL = 0.0;
    dataU = 0.0;

    for ( i=0;i<NPtsData;i++ )
    {
        sf = sqrt( pow((xarr[i]-xf),2) + pow((yarr[i]-yf),2) + pow((zarr[i]-zf),2) );

```

```

    if ( sf<=smin )
    {
        smin = sf;
        dataL = Tarr[nL][i];
        dataU = Tarr[nU][i];
    }
}

/* Interpolate between lower and upper time values */

data = dataL + ( tm - tmL )/( tmU - tmL )*( dataU - dataL );

return data;
}

/*-----*/

DEFINE_PROFILE(Tspec,tf,pos)
{
    face_t f;
    float tm,xf[ND_ND];

    tm = RP_Get_Real("flow-time");

    begin_f_loop(f,tf)
    {
        F_CENTROID(xf,f,tf);
        F_PROFILE(f,tf,pos) = GetData(xf[0],xf[1],xf[2],tm);
    }
    end_f_loop(f,tf)
}

```

A.3.2. Ga-Segregation

siehe folgende Seite

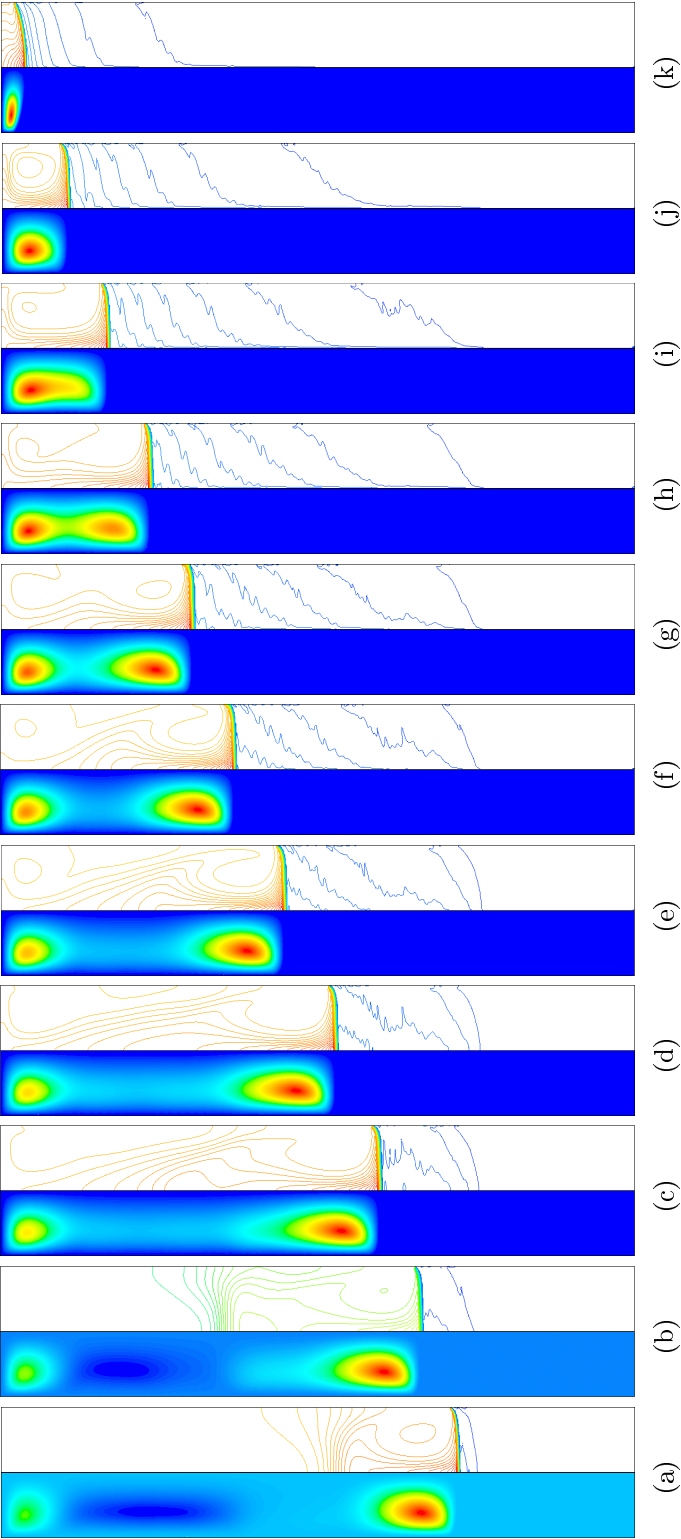


Abbildung A.3.: Stromlinienfunktion (links) und Galliumverteilung (rechts) im Kristall und in der Schmelze zu ausgewählten Prozesszeitpunkten für den Versuch 4 aus Abbildung 5.15 d

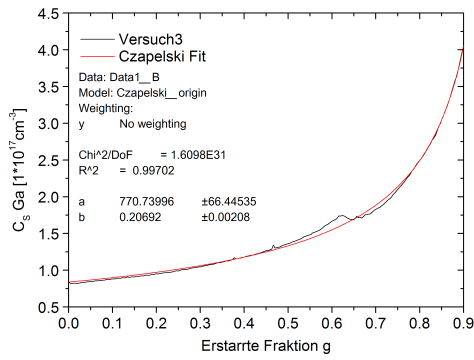
Abbildung	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k
t [sec]	3605	7213	10804	14349	17997	21594	25219	28862	32426	36010	39619
$ V_{max} $ [10^{-3}m s^{-1}]	0.505	0.504	0.502	0.514	0.486	0.442	0.417	0.407	0.497	0.492	0.0086

Tabelle A.5.: Prozesszeitpunkte und maximale Geschwindigkeitsbeträge in der Schmelze für die in Abbildung A.3 dargestellten Ergebnisse

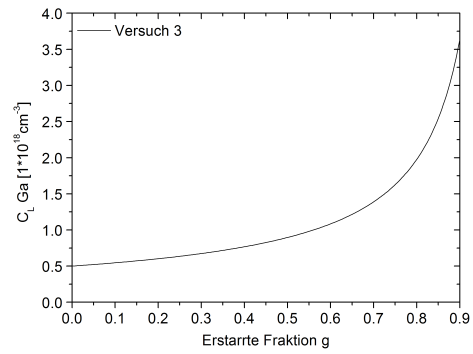
A.4. Kristallzüchtungsexperimente

A.4.1. Bestimmung des variablen effektiven Verteilungskoeffizienten

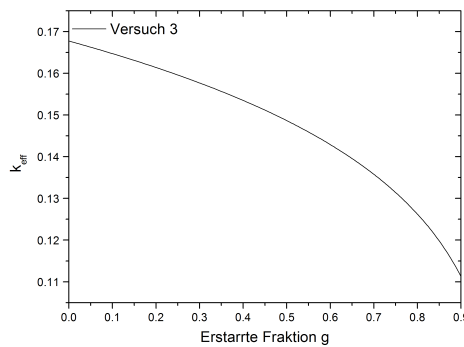
Versuch 3:



(a) im Kristall



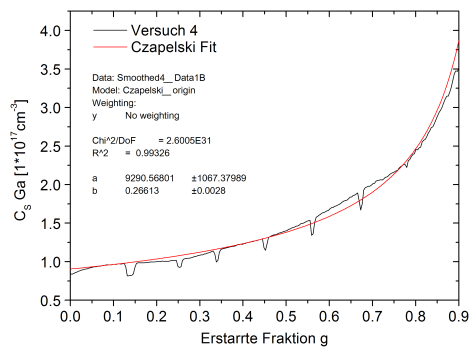
(b) in der Schmelze



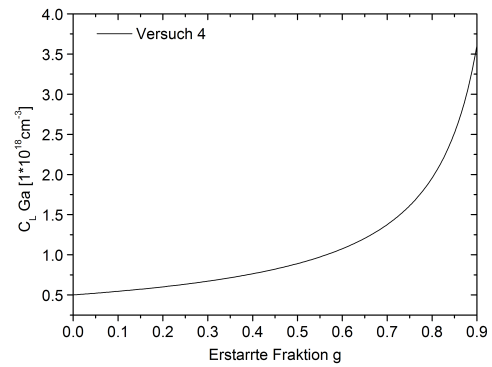
(c) Effektiver Verteilungskoeffizient

Abbildung A.4.: Bestimmung des variablen effektiven Verteilungskoeffizienten für den Versuch 3 aus den Konzentrationsverläufen im Kristall und in der Schmelze

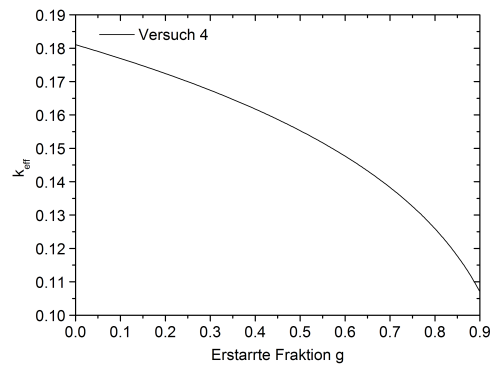
Versuch 4:



(a) im Kristall



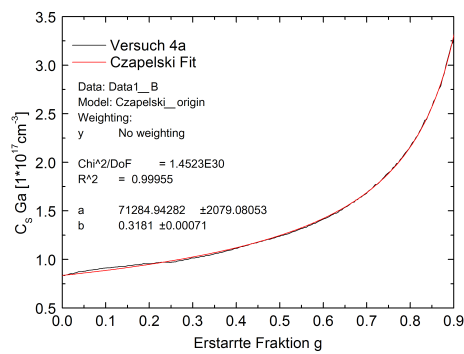
(b) in der Schmelze



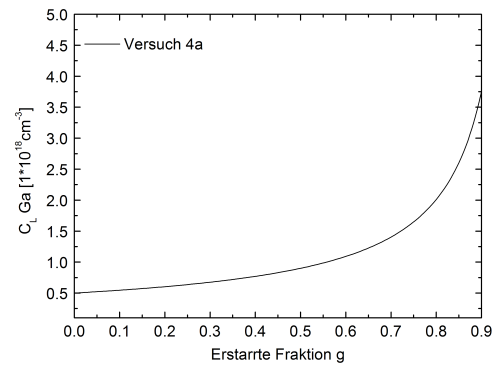
(c) Effektiver Verteilungskoeffizient

Abbildung A.5.: Bestimmung des variablen effektiven Verteilungskoeffizienten für den Versuch 4 aus den Konzentrationsverläufen im Kristall und in der Schmelze

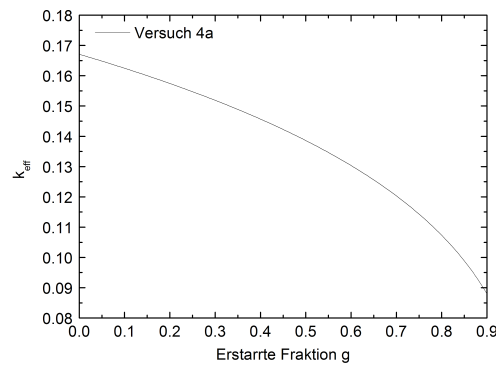
Versuch 4a:



(a) im Kristall



(b) in der Schmelze



(c) Effektiver Verteilungskoeffizient

Abbildung A.6.: Bestimmung des variablen effektiven Verteilungskoeffizienten für den Versuch 4a aus den Konzentrationsverläufen im Kristall und in der Schmelze

B. Kohlenstofftransport bei der Herstellung von Solarsilizium nach dem EFG-Verfahren

B.1. Materialdaten

Flüssiges Silizium	
Wärmeleitfähigkeit λ	$64 \text{ W (m}^{-1}\text{K}^{-1})$
Spezifische Wärmekapazität c_p	$1008.4 \text{ J (kg}^{-1}\text{K}^{-1})$
Dynamische Viskosität μ	$8.8 \times 10^{-4} \text{ kg (m}^{-1}\text{s}^{-1})$
Dichte ρ	$2.42 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$
Dichte $\rho = f(T)$	$\rho(T) = 2.58 \times 10^3 - 0.159(T - T_S) - 1.15 \times 10^{-4}(T - T_S)^2 \text{ kg m}^{-3}$
Thermischer Volumen- ausdehnungskoeffizient β	$1.44 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$
Elektrische Leitfähigkeit σ	$1.2 \times 10^6 \text{ S m}^{-1}$
Schmelztemperatur T_S	1683 K
Latente Wärme ζ	$1600000 \text{ J kg}^{-1}$
Verteilungskoeffizient $k_0(\text{C})$	0.07
Verteilungskoeffizient $k_0(\text{Ga})$	0.008
Diffusionskoeffizient $D(\text{C})$	$2 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
Diffusionskoeffizient $D(\text{Ga})$	$4.8 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
Festes Silizium	
Wärmeleitfähigkeit λ	$22.3 \text{ W (m}^{-1}\text{K}^{-1})$
Spezifische Wärmekapazität c_p	$380 \text{ J (kg}^{-1}\text{K}^{-1})$
Dichte ρ	$2.285 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$
Emissivität	$0.9016 - 2.616 \times 10^{-4} T$

Tabelle B.1.: In der numerischen Simulation verwendete Stoffwerte für flüssiges und festes Silizium [RO00, Bör84, SRD85]

B.2. Kristallisation unter Ausschluss der Marangonikonvektion

B.2.1. Temperaturfeld

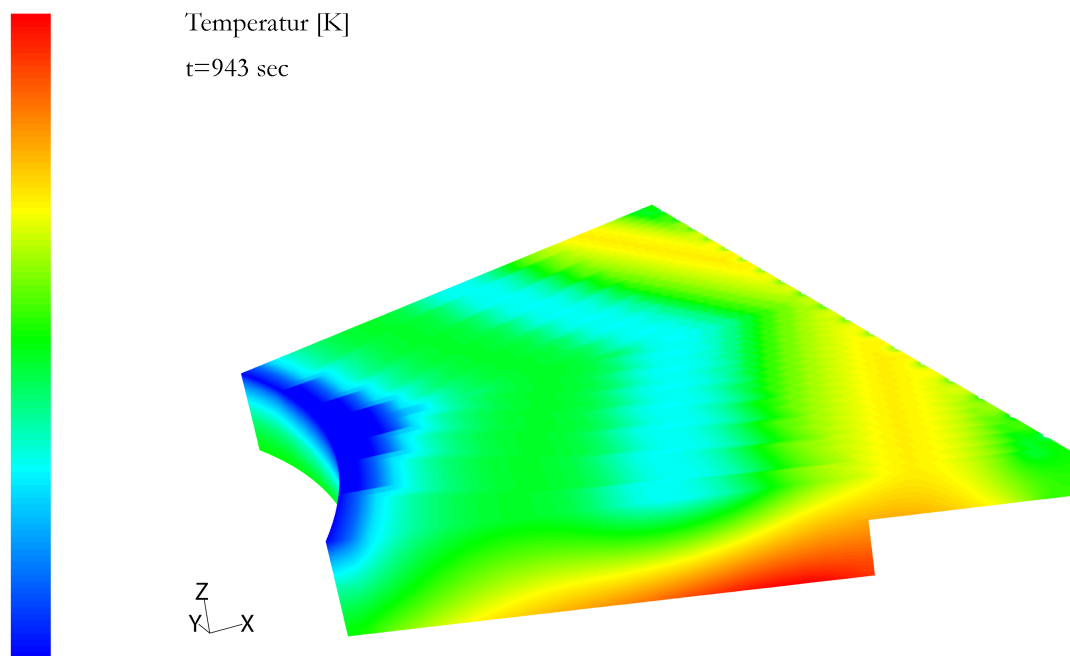


Abbildung B.1.: Temperaturverteilung in der großen Schmelzwanne

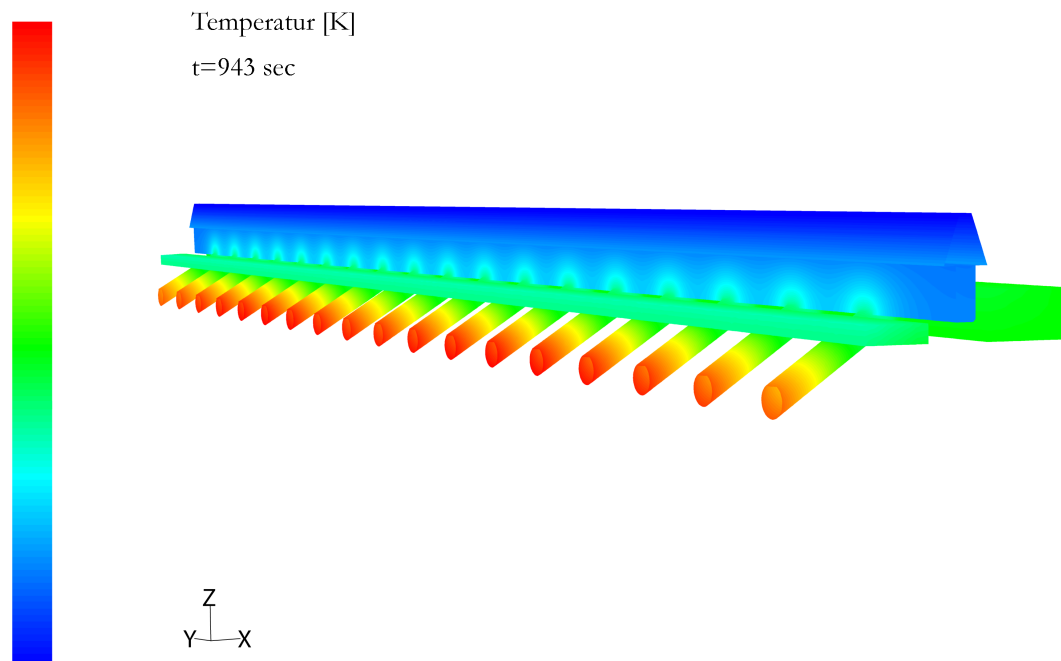


Abbildung B.2.: Temperaturverteilung im Bereich des Schmelzmeniskuses, der Schmelzkanäle und der kleinen Schmelzwannen

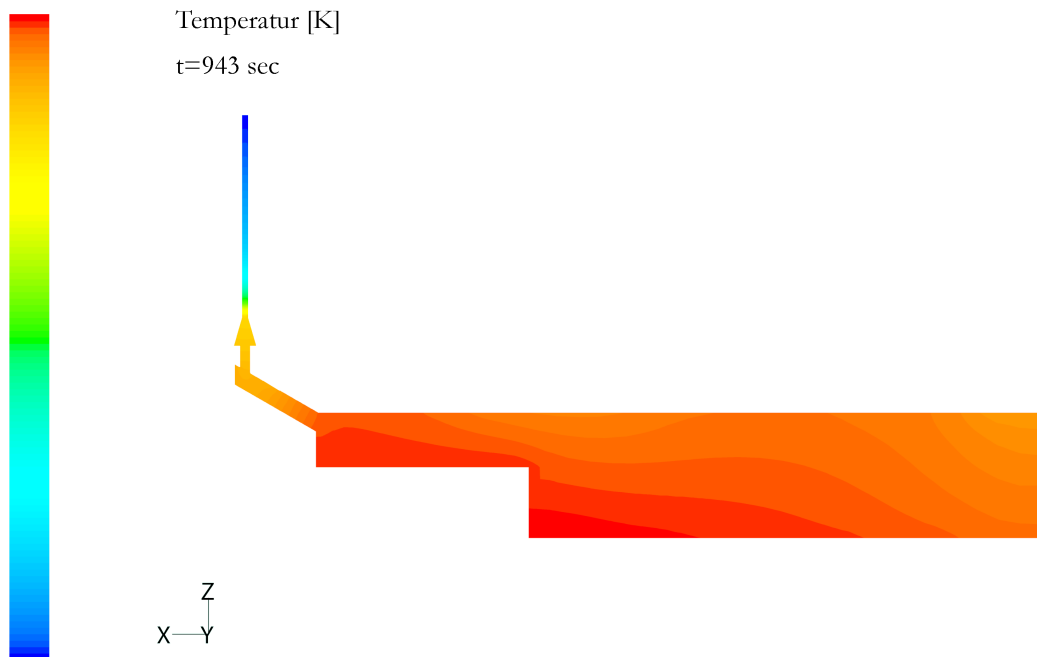


Abbildung B.3.: Temperaturverteilung in der x-z-Ebene

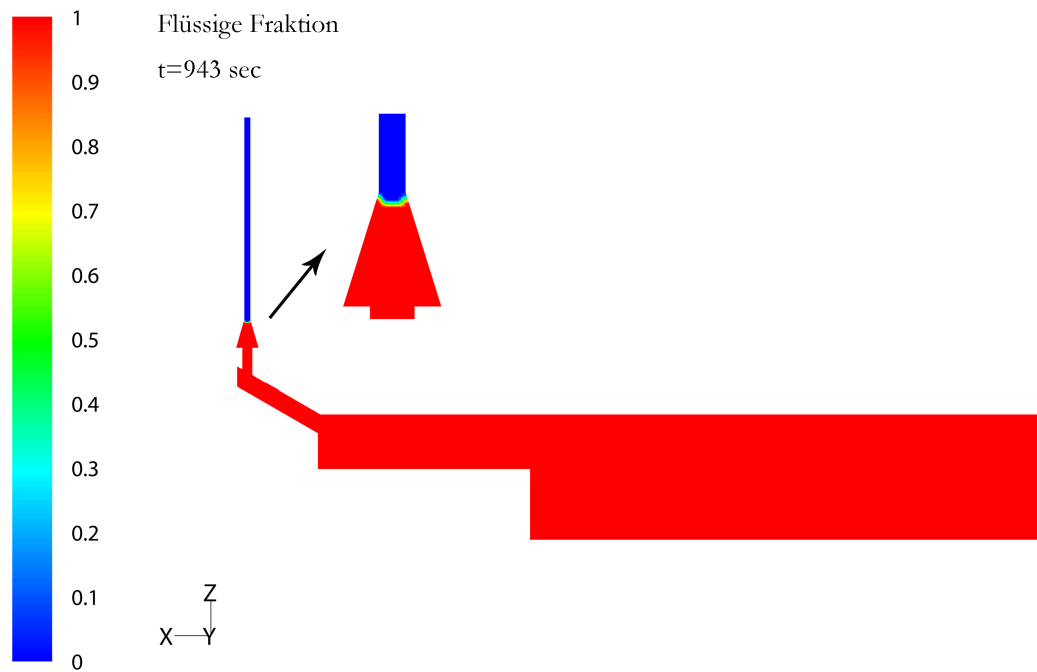


Abbildung B.4.: Flüssige Fraktion und Form der Phasengrenze (Mushy Zone) in der x-z-Ebene

B.2.2. Schmelzströmung

B.2.2.1. Zeitlicher Verlauf der Geschwindigkeitsbeträge in der x-z-Ebene

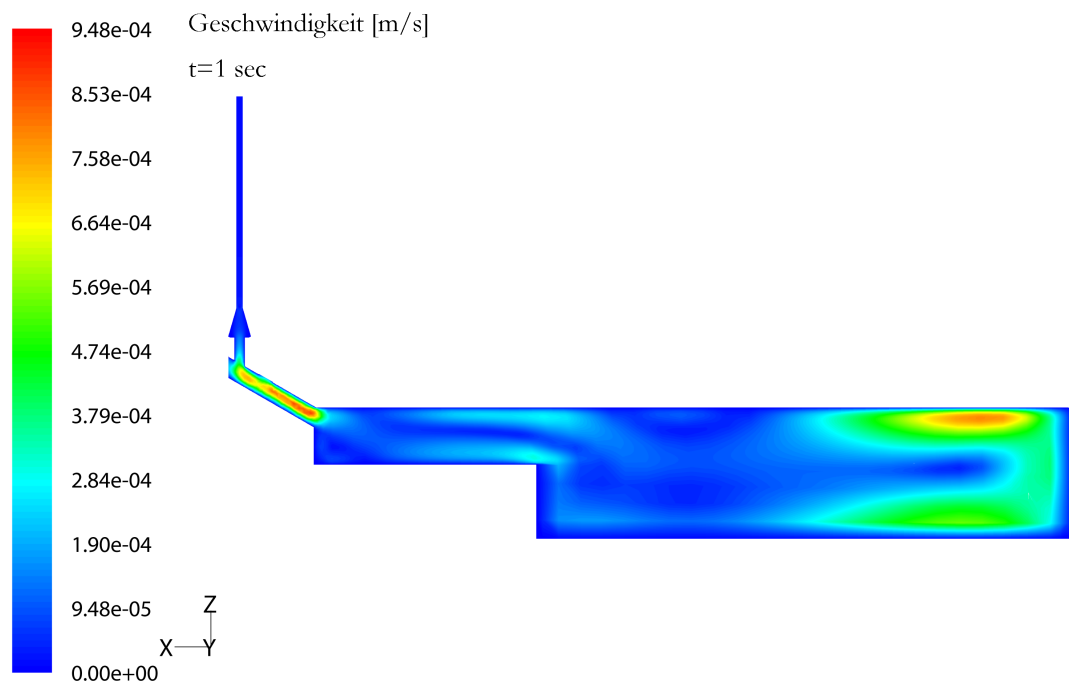


Abbildung B.5.: Geschwindigkeitsbeträge der Schmelzströmung für $t = 1$ sec

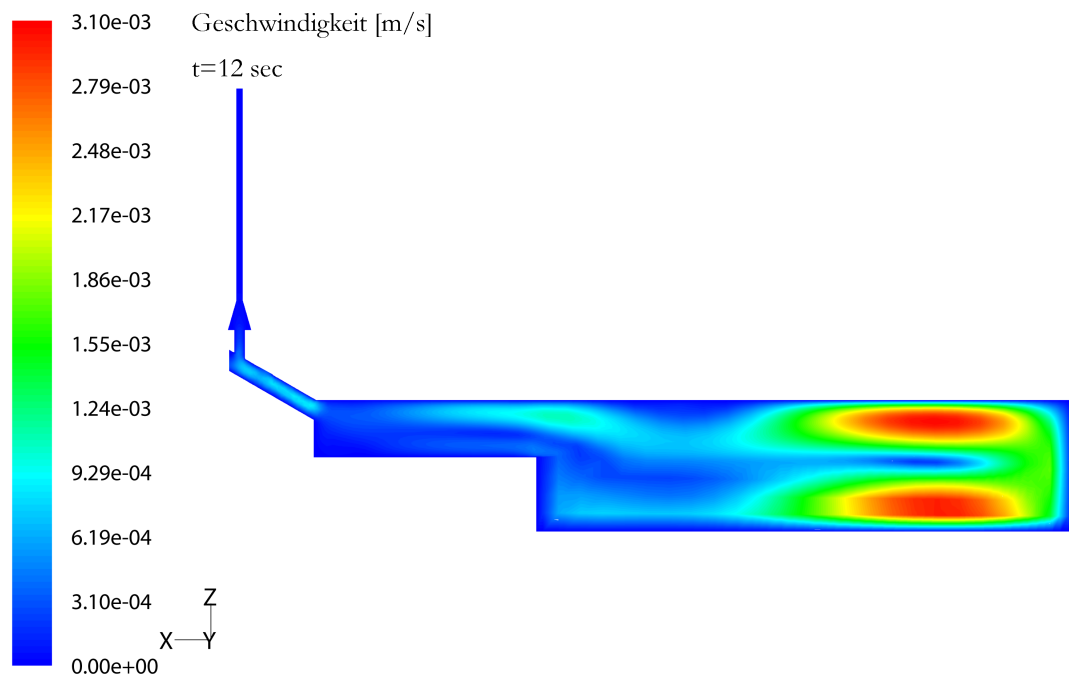


Abbildung B.6.: Geschwindigkeitsbeträge der Schmelzströmung für $t = 12$ sec

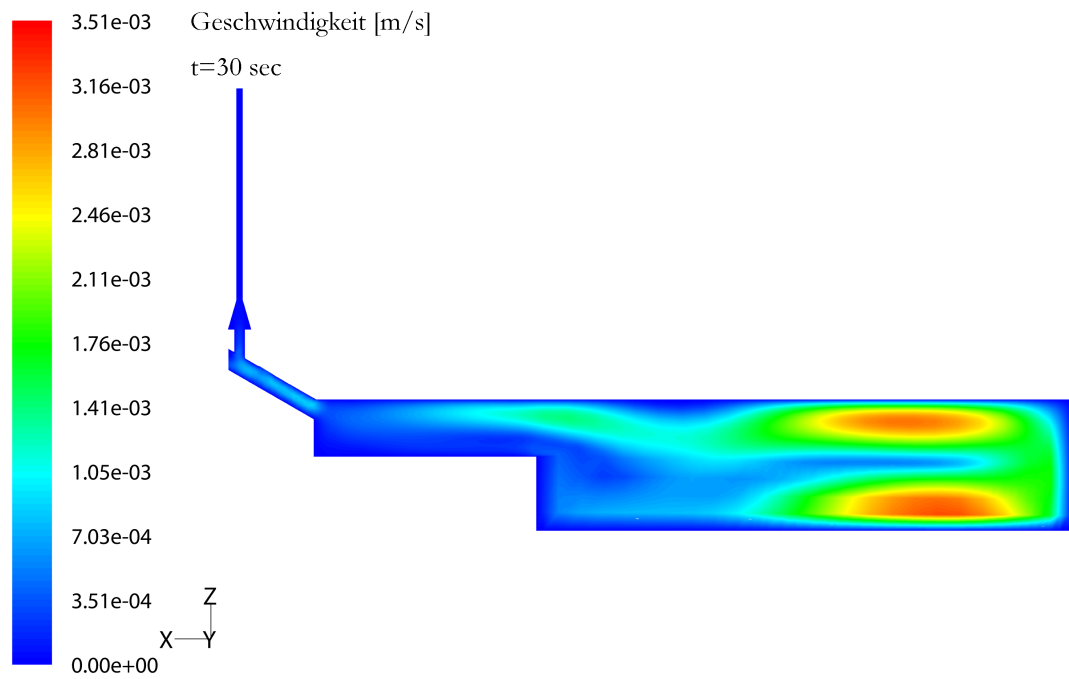


Abbildung B.7.: Geschwindigkeitsbeträge der Schmelzströmung für $t = 30$ sec

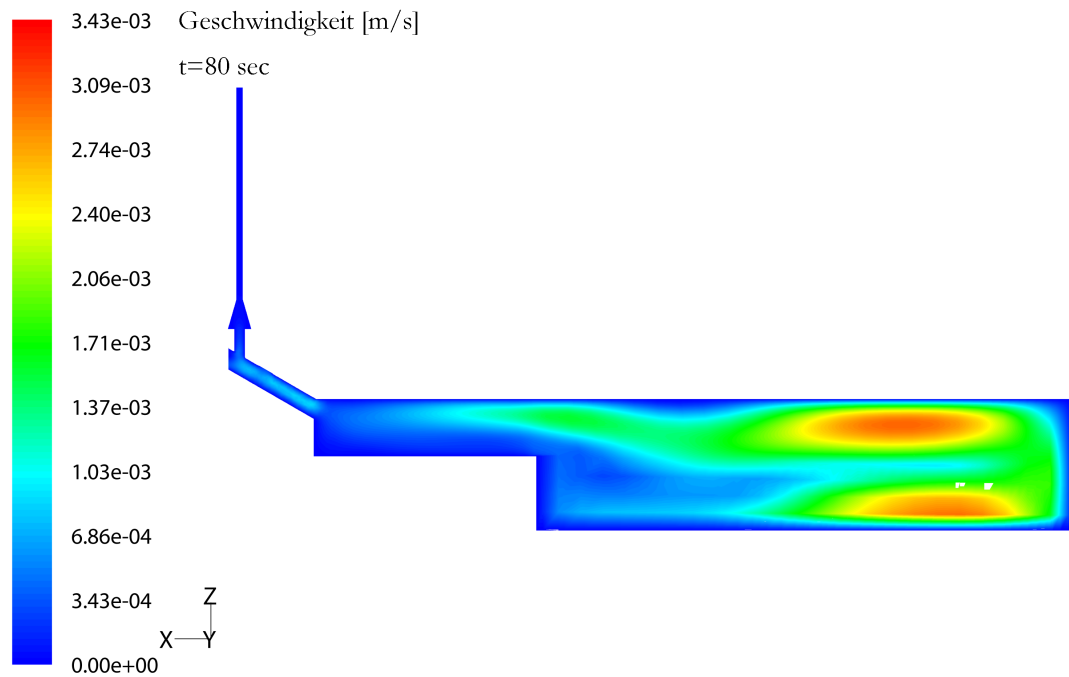


Abbildung B.8.: Geschwindigkeitsbeträge der Schmelzströmung für $t = 80$ sec

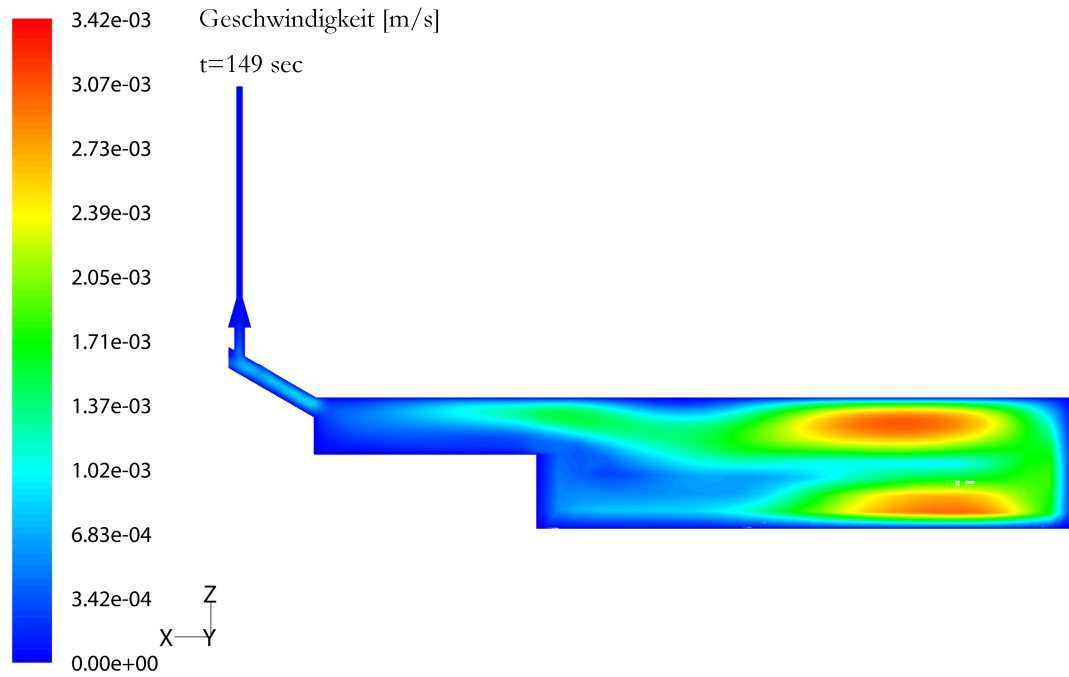


Abbildung B.9.: Geschwindigkeitsbeträge der Schmelzströmung für $t = 149$ sec

B.2.2.2. 3D Strömungsstruktur

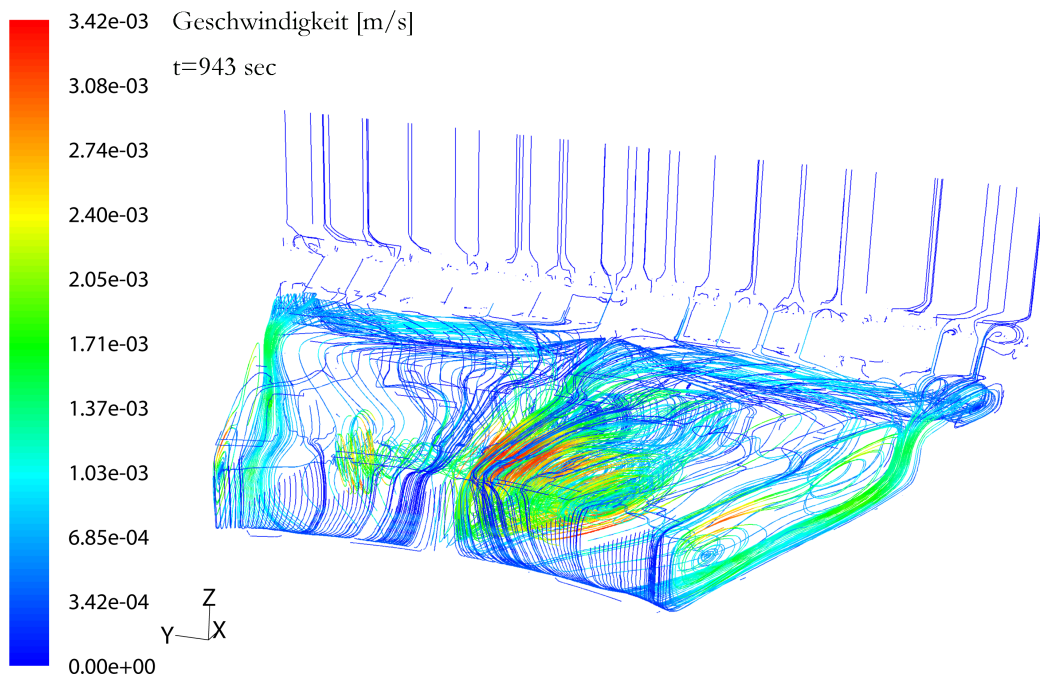


Abbildung B.10.: 3D Schmelzströmung in der großen Schmelzwanne in Stromliniendarstellung

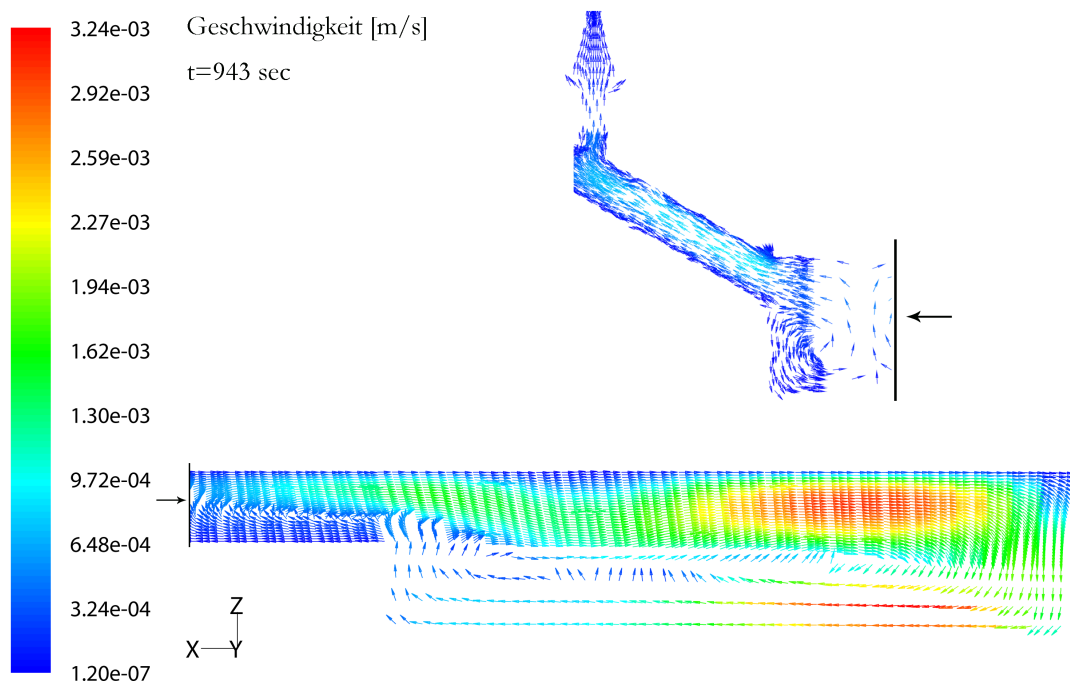


Abbildung B.11.: Strömungsvektoren in der x-z-Ebene im Bereich der großen Schmelzwanne und im Meniskusbereich

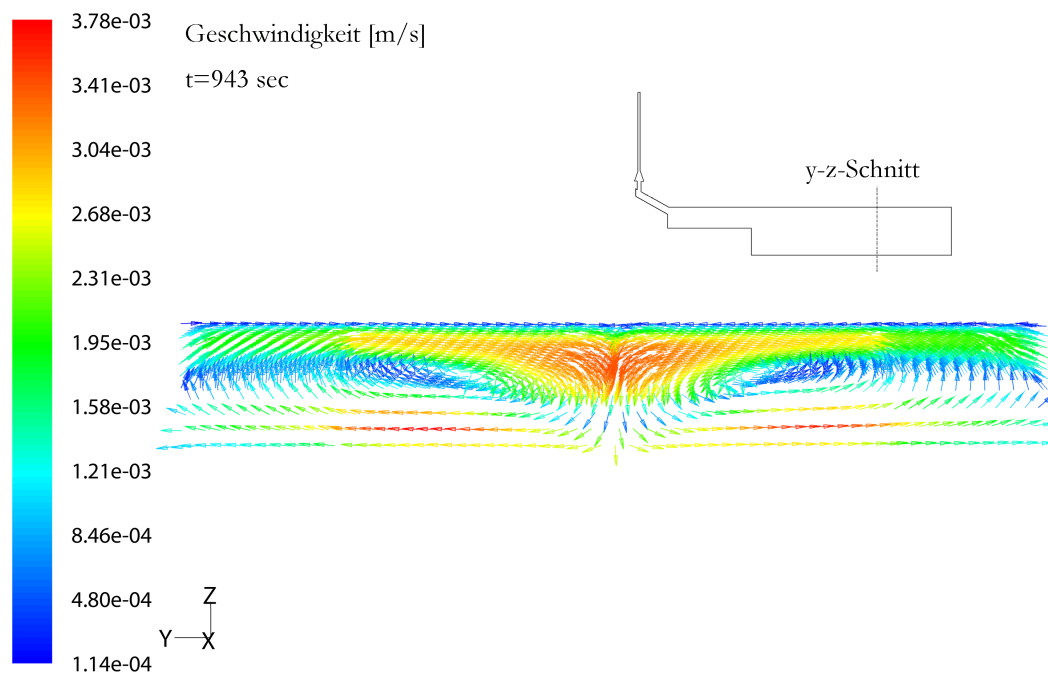


Abbildung B.12.: Strömungsvektoren in der y-z-Ebene im hinteren Bereich der großen Schmelzwanne

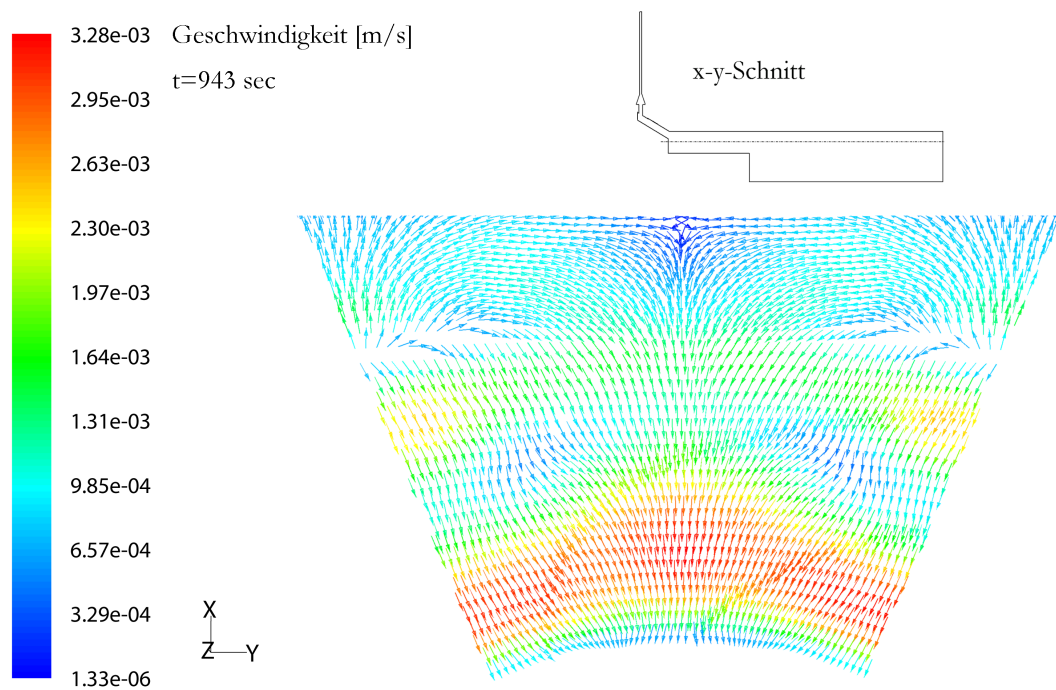


Abbildung B.13.: Strömungsvektoren in der x-y-Ebene im oberen Bereich der großen Schmelzwanne

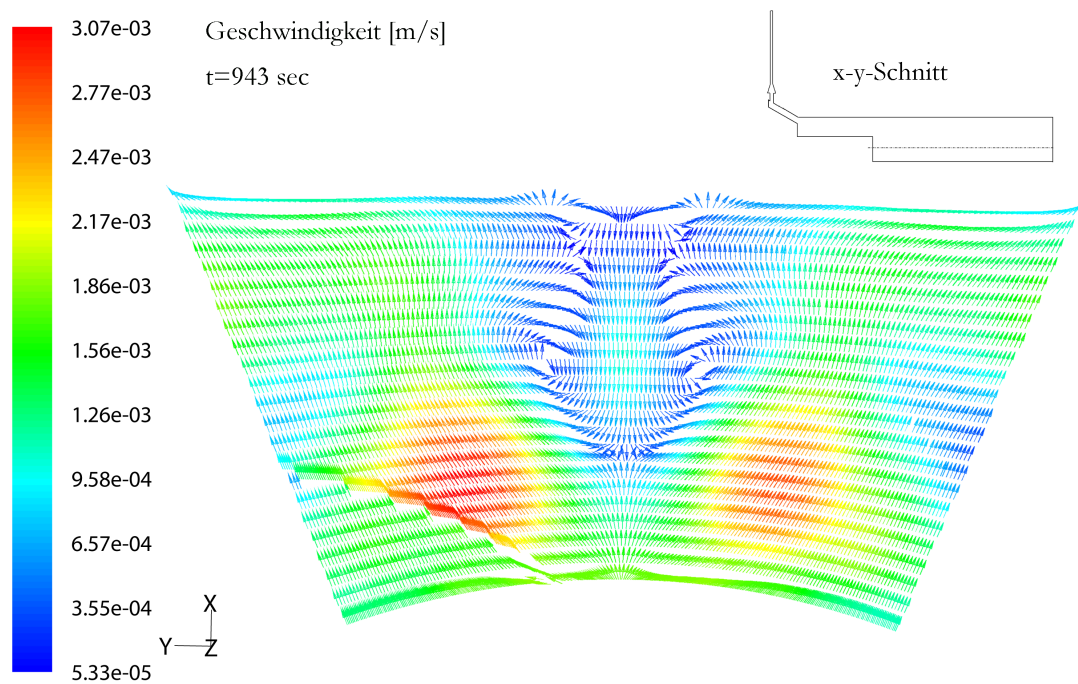


Abbildung B.14.: Strömungsvektoren in der x-y-Ebene im unteren Bereich der Schmelzwanne

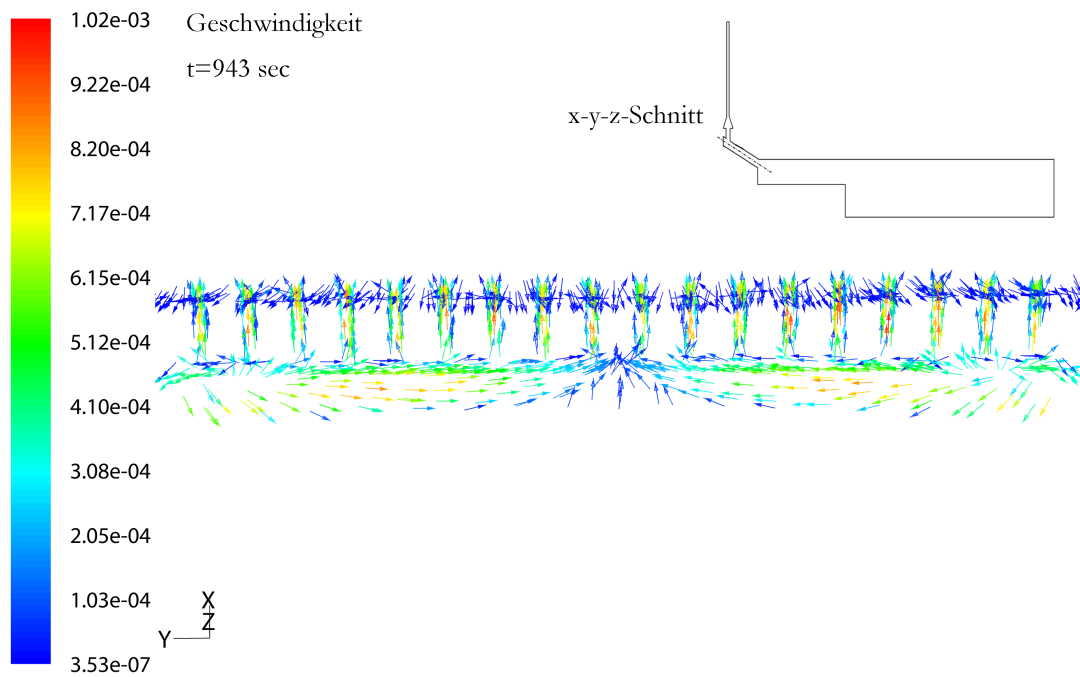


Abbildung B.15.: Strömungsvektoren im Anschnitt der Schmelzkanäle in der x-y-z-Ebene

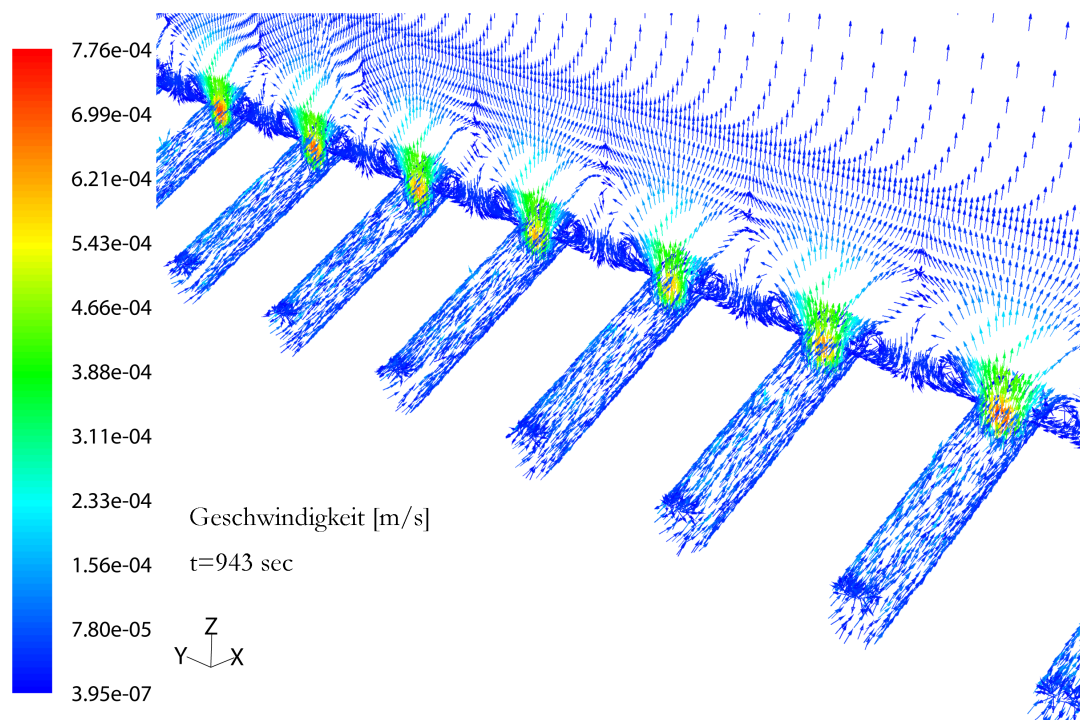


Abbildung B.16.: Strömungsvektoren im Bereich der Schmelzkanäle und der Kapillare

B.2.3. Zeitlicher Verlauf der Kohlenstoffverteilung in der x-z-Ebene

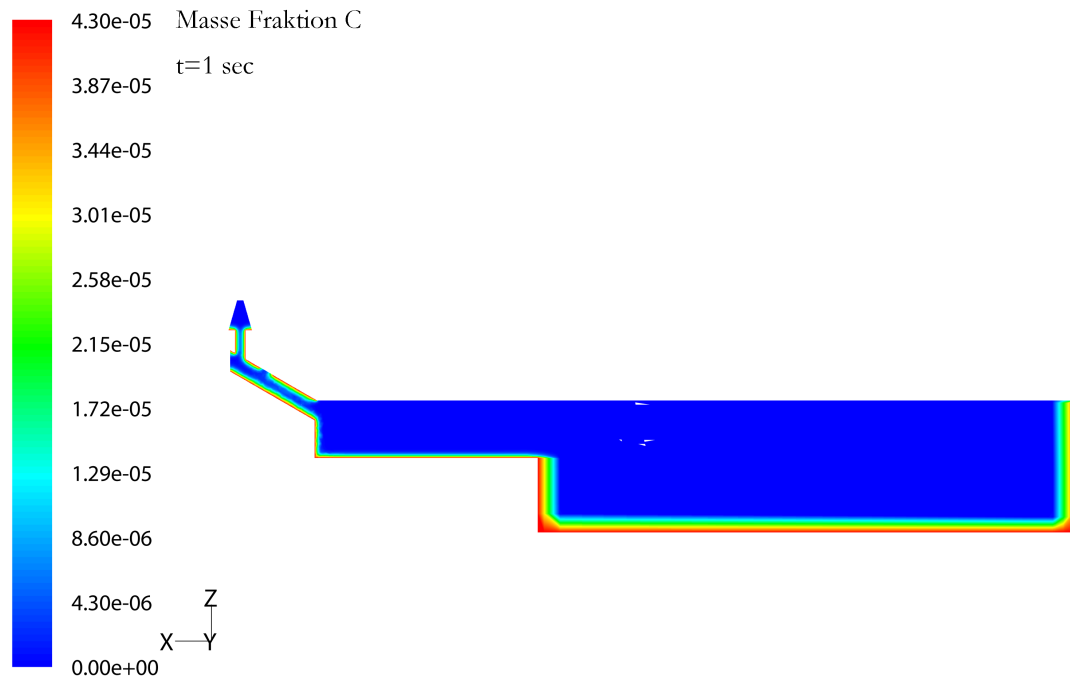


Abbildung B.17.: Kohlenstoffverteilung für $t = 1$ sec

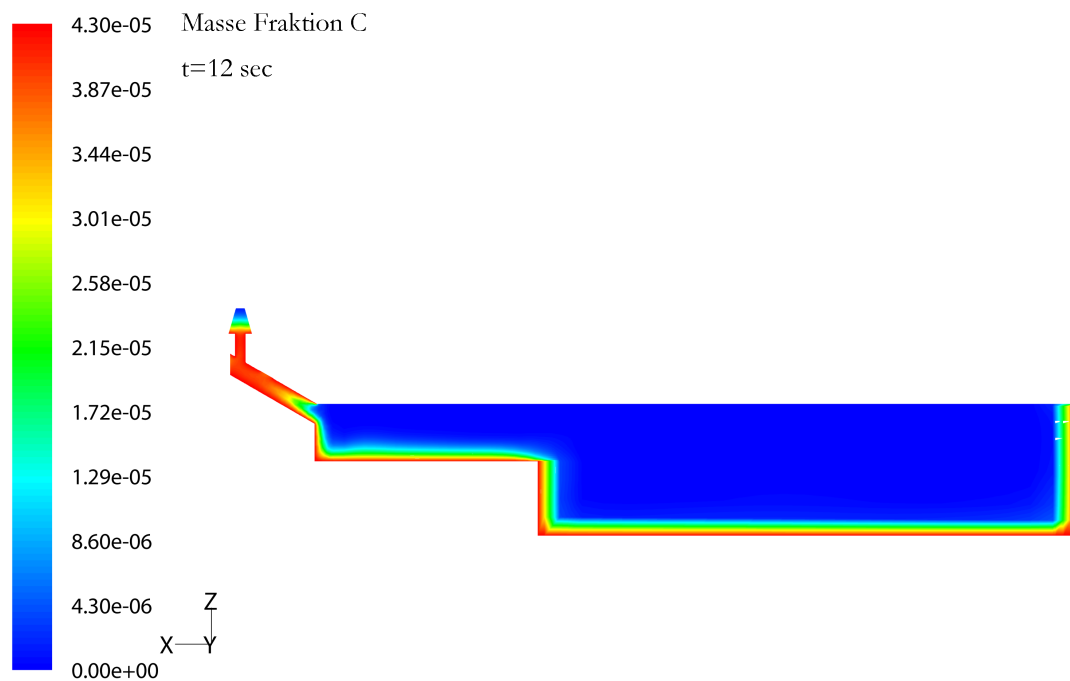


Abbildung B.18.: Kohlenstoffverteilung für $t = 12$ sec

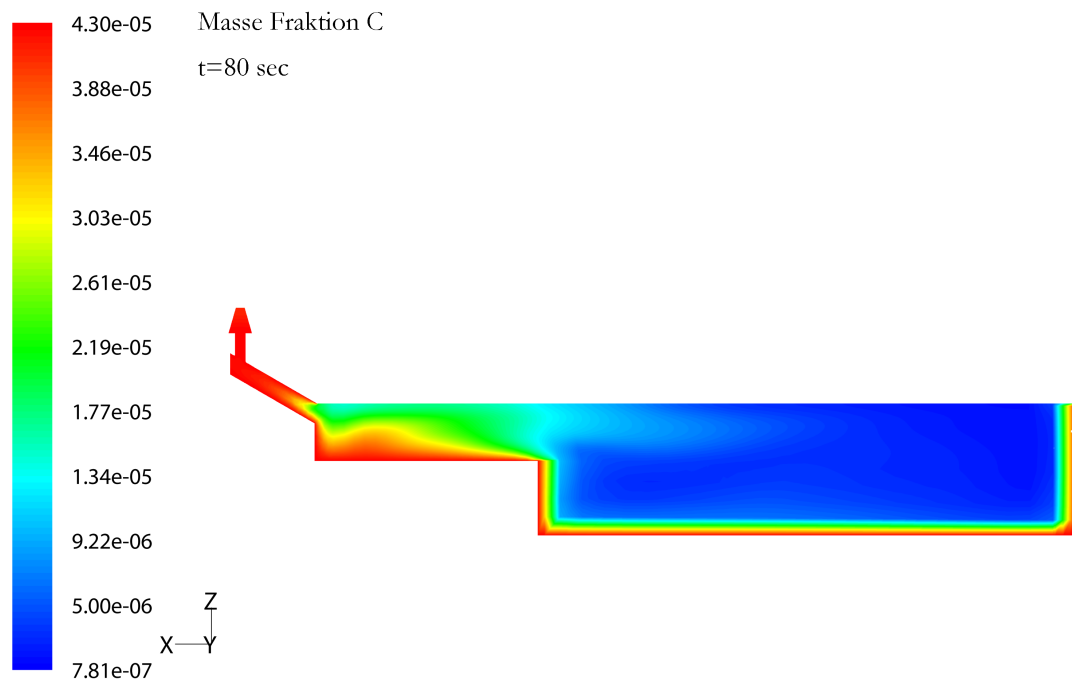


Abbildung B.19.: Kohlenstoffverteilung für $t = 80$ sec

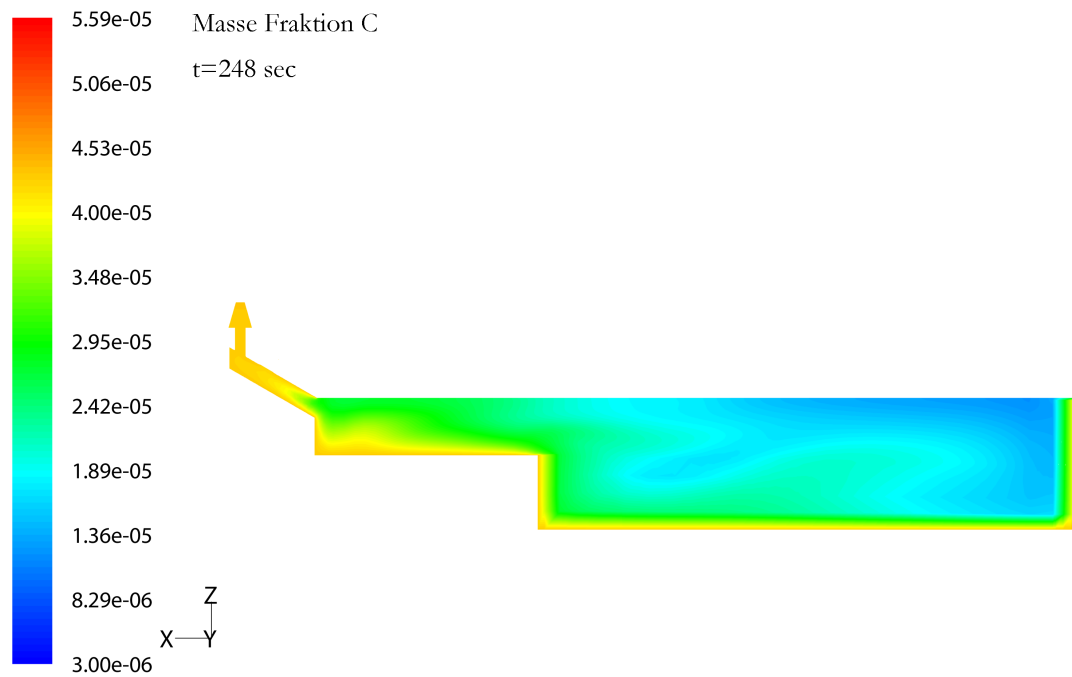


Abbildung B.20.: Kohlenstoffverteilung für $t = 248$ sec

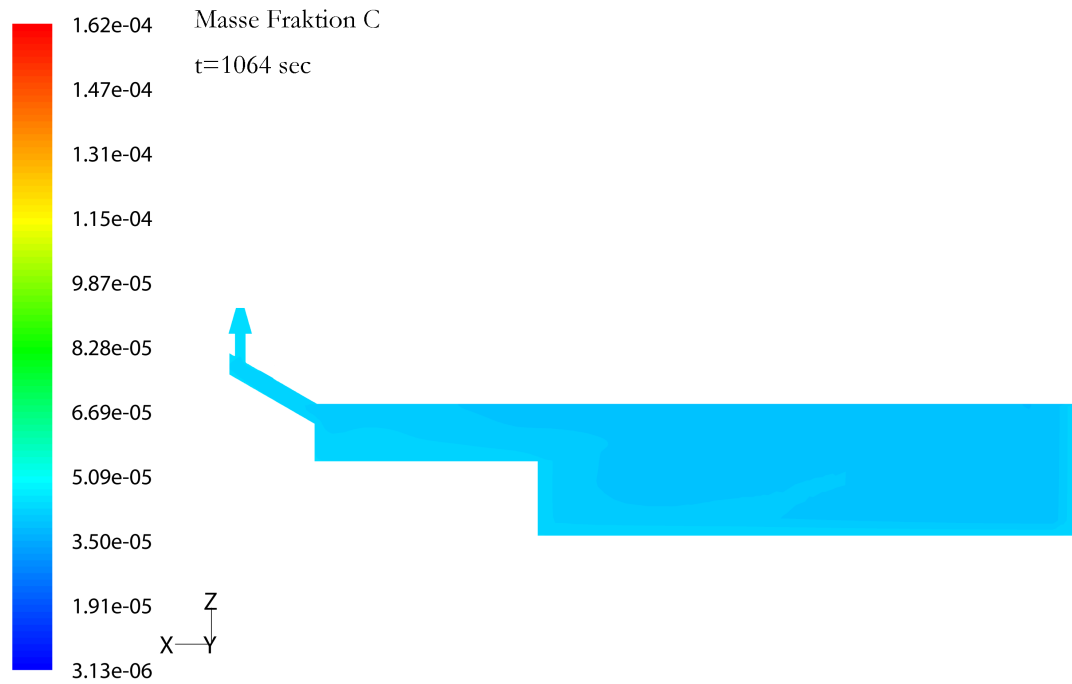


Abbildung B.21.: Kohlenstoffverteilung für $t = 1064$ sec

B.3. Kristallisation unter Berücksichtigung der Marangonikonvektion

B.3.1. Temperaturfeld

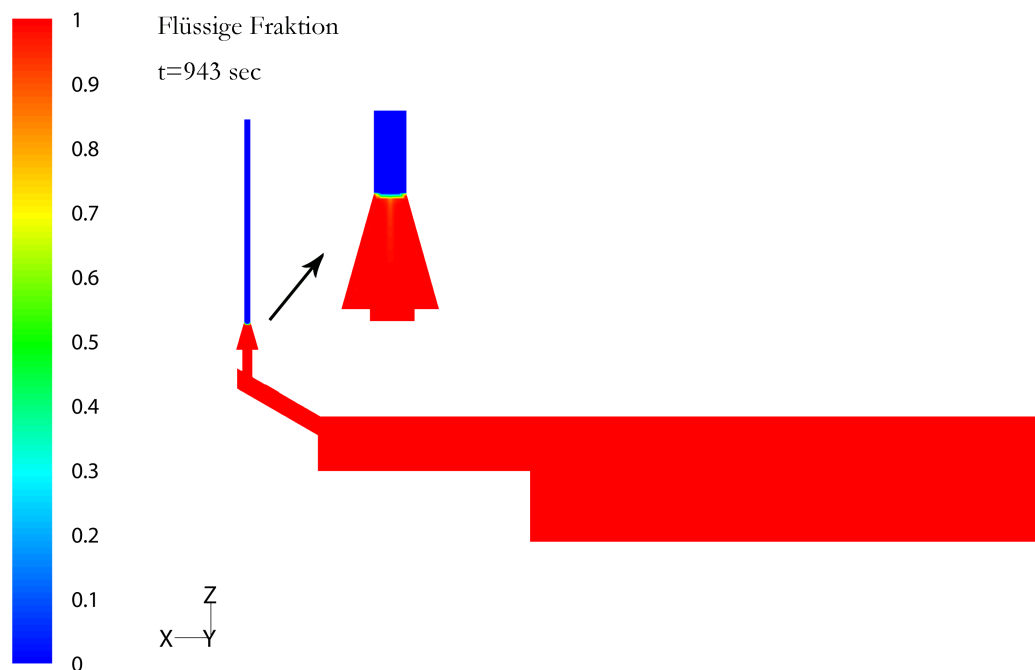


Abbildung B.22.: Flüssige Fraktion und Form der Phasengrenze (Mushy Zone) in der x-z-Ebene

B.3.2. Schmelzströmung

B.3.2.1. Zeitlicher Verlauf der Geschwindigkeitsbeträge in der x-z-Ebene

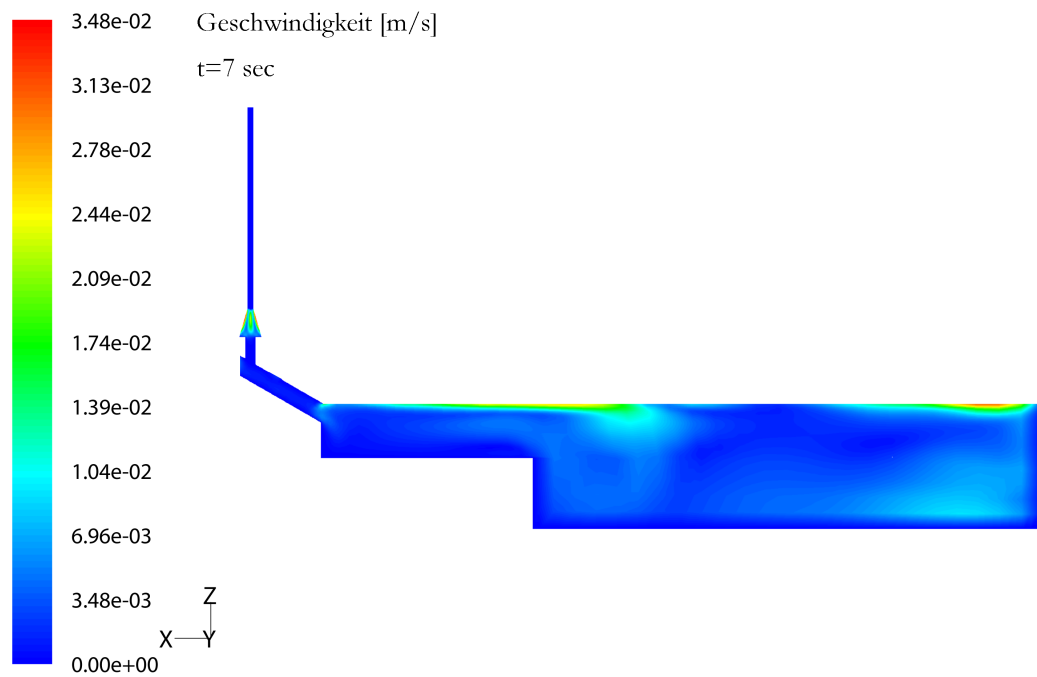


Abbildung B.23.: Geschwindigkeitsbeträge der Schmelzströmung für $t = 7$ sec

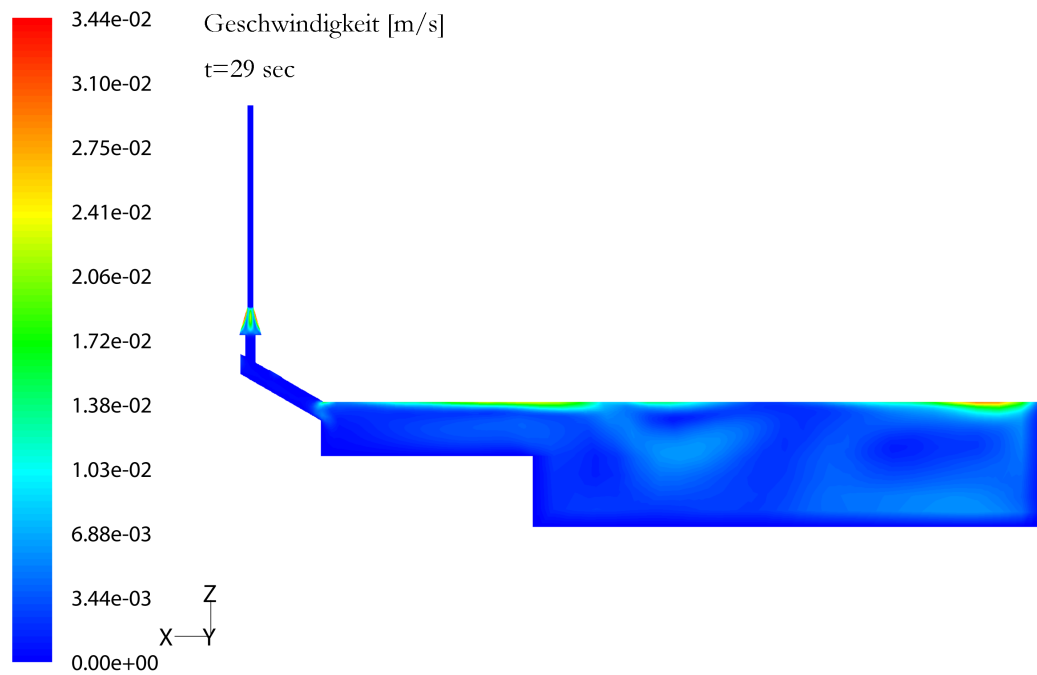


Abbildung B.24.: Geschwindigkeitsbeträge der Schmelzströmung für $t = 29$ sec

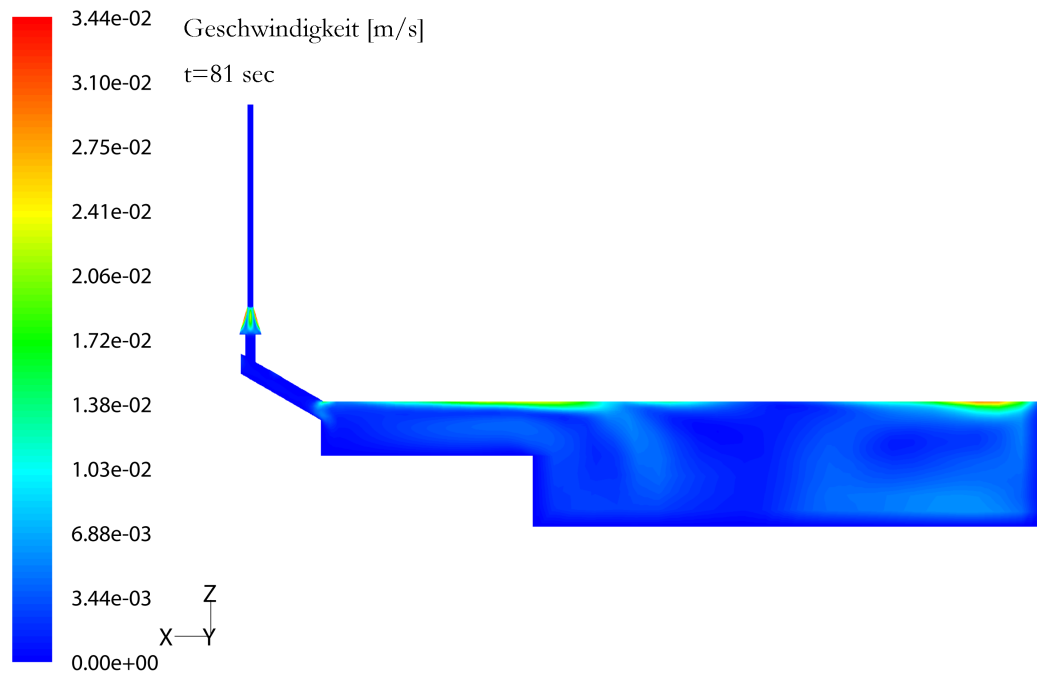


Abbildung B.25.: Geschwindigkeitsbeträge der Schmelzströmung für $t = 81$ sec

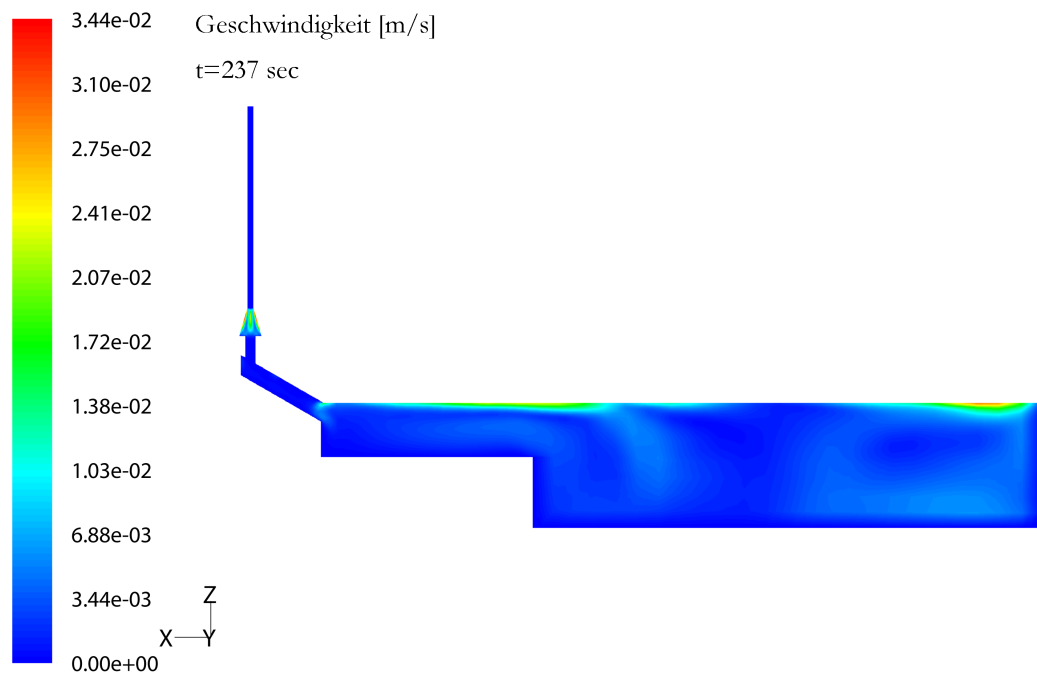


Abbildung B.26.: Geschwindigkeitsbeträge der Schmelzströmung für $t = 237$ sec

B.3.2.2. 3D Strömungsstruktur

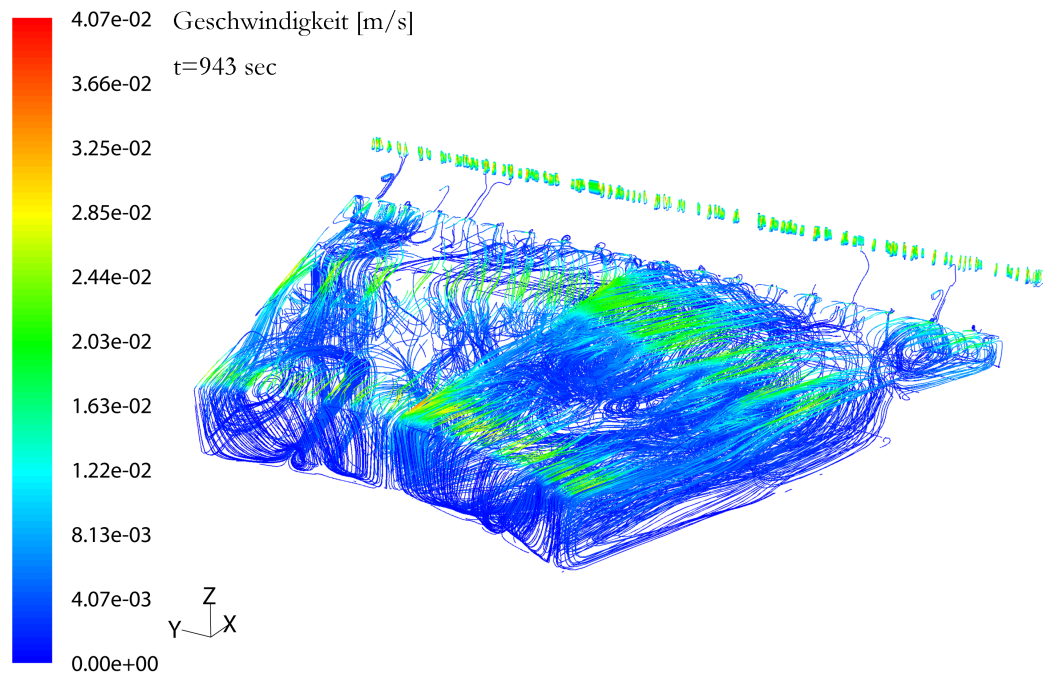


Abbildung B.27.: 3D Schmelzströmung in der großen Schmelzwanne in Stromliniendarstellung

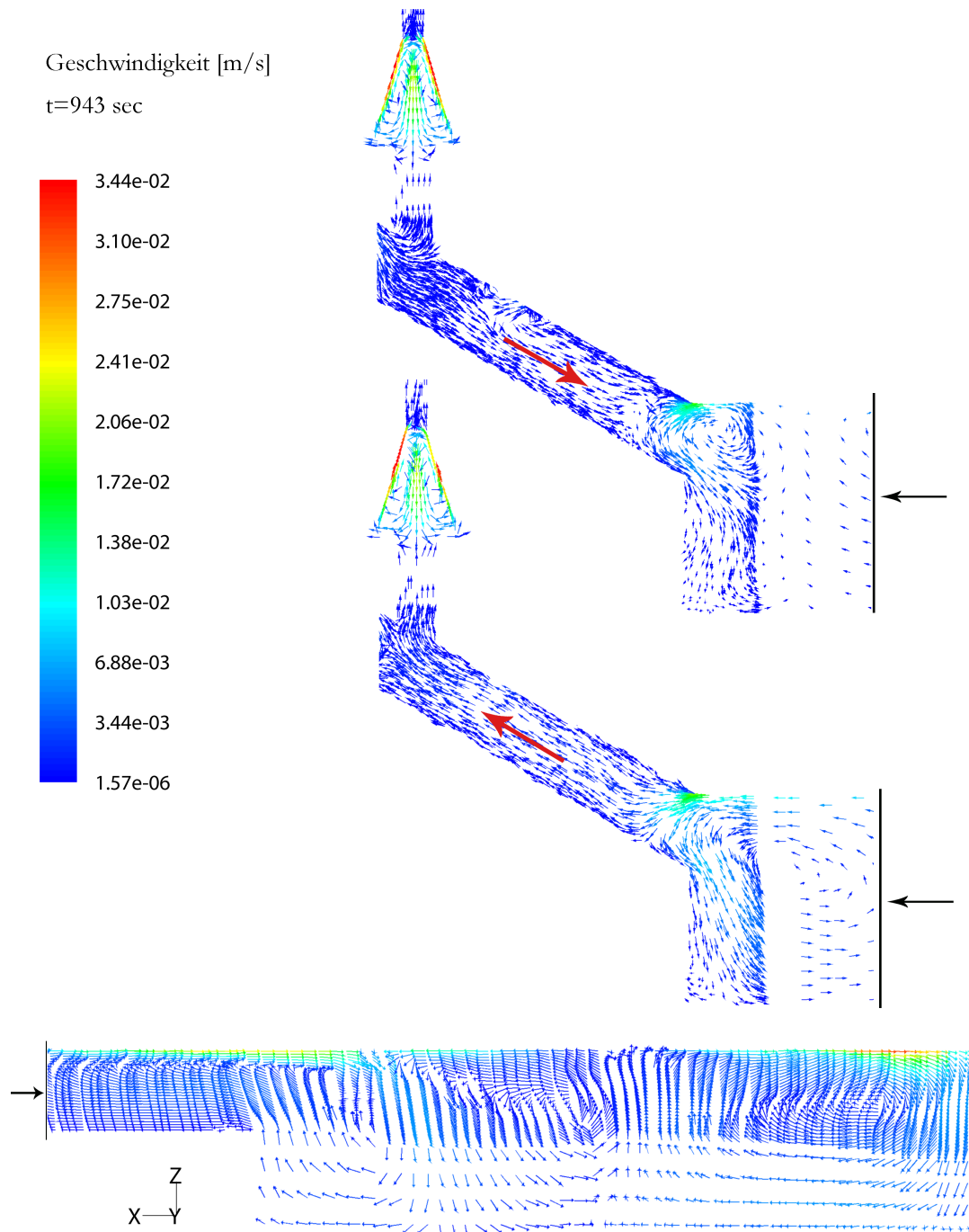


Abbildung B.28.: Strömungsvektoren in der x-z-Ebene im Bereich der großen Schmelzwanne und im Meniskusbereich

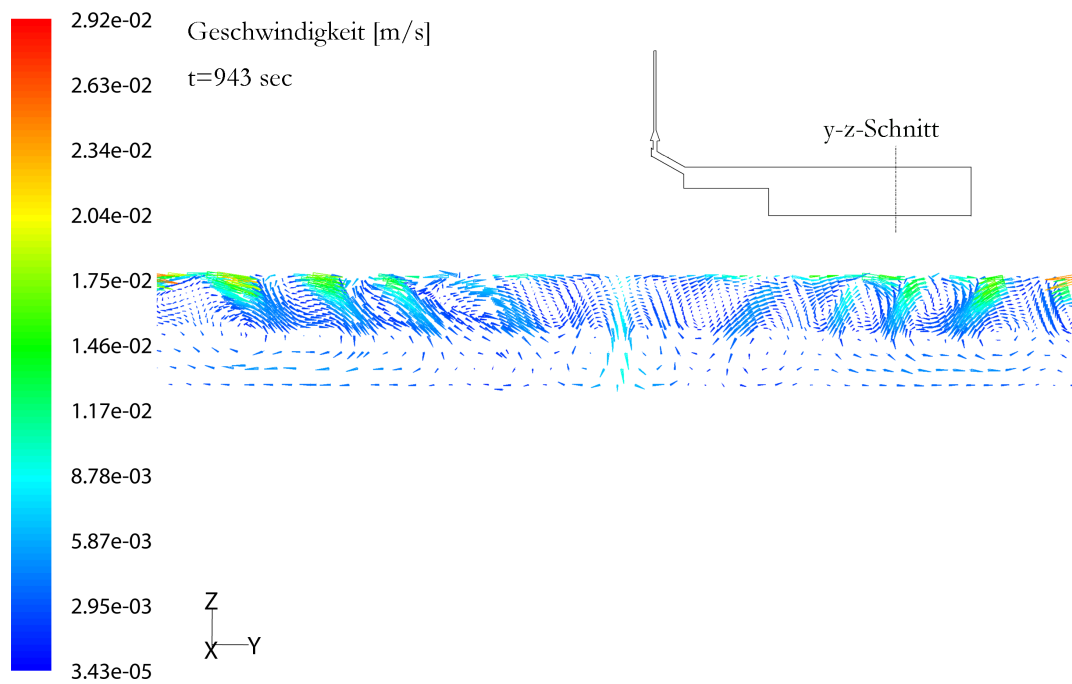


Abbildung B.29.: Strömungsvektoren in der y-z-Ebene im hinteren Bereich der großen Schmelzwanne

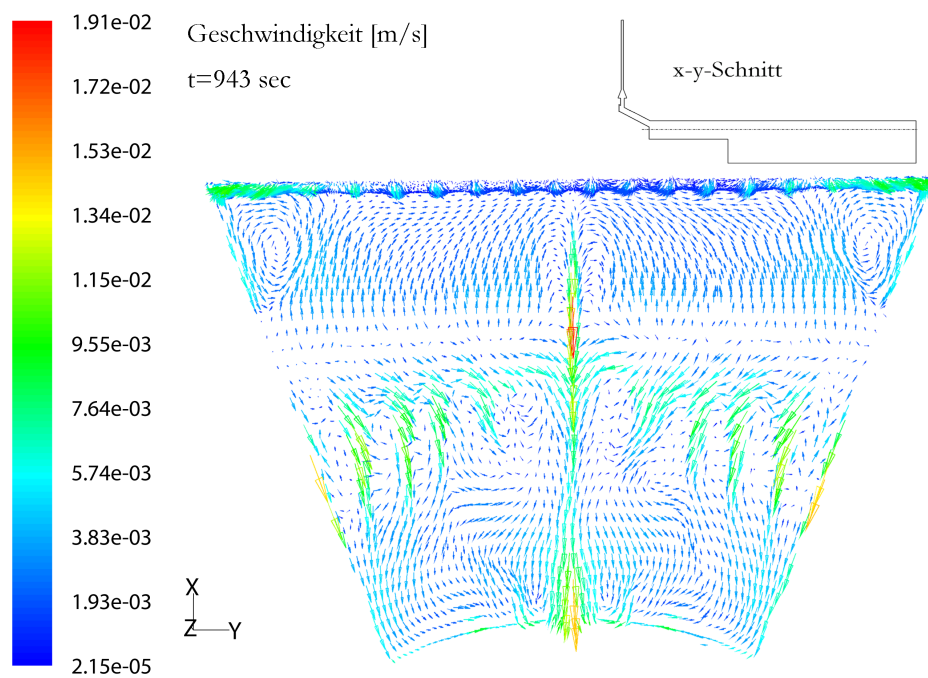


Abbildung B.30.: Strömungsvektoren in der x-y-Ebene im oberen Bereich der großen Schmelzwanne

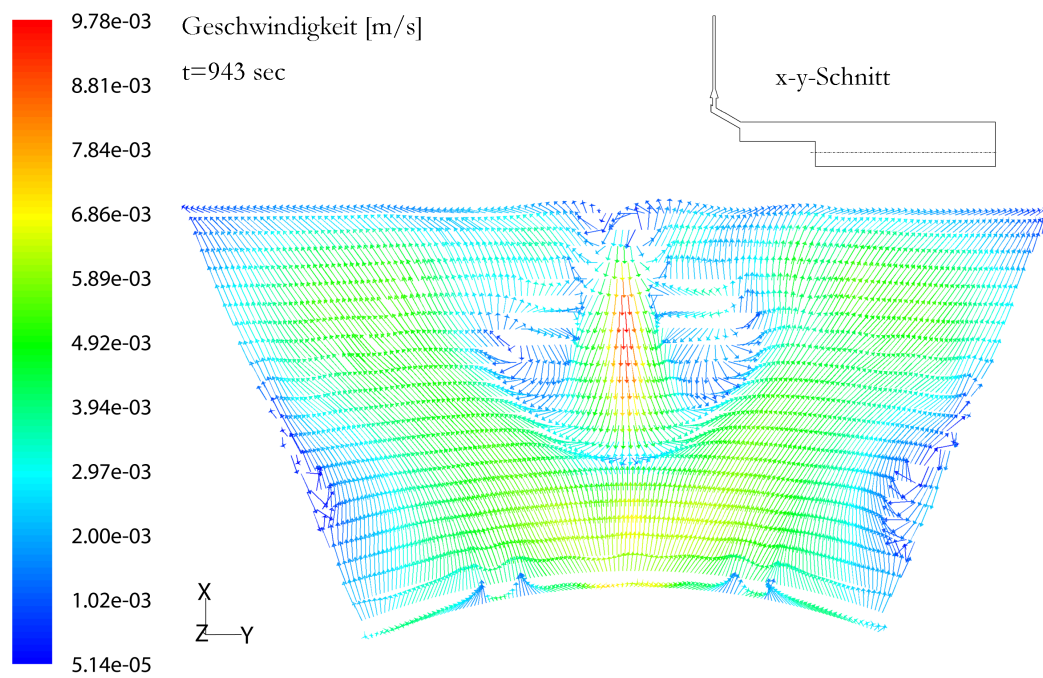


Abbildung B.31.: Strömungsvektoren in der x-y-Ebene im unteren Bereich der großen Schmelzwanne

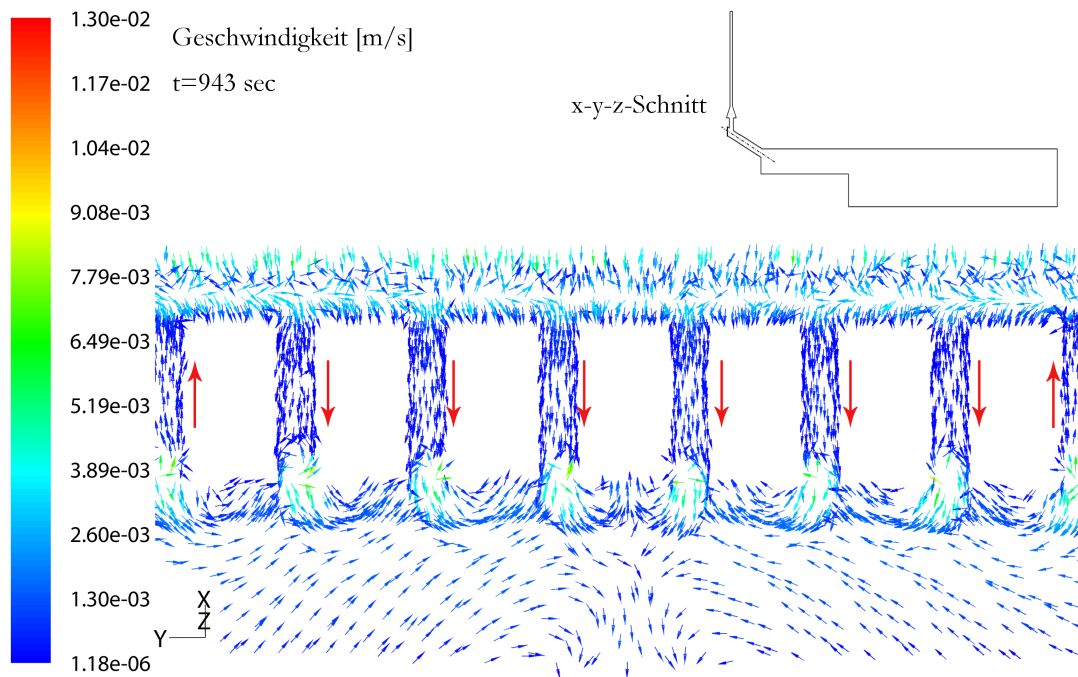


Abbildung B.32.: Strömungsvektoren im Anschnitt der Schmelzkanäle in der x-y-z-Ebene

B.3.3. Zeitlicher Verlauf der Kohlenstoffverteilung in der x-z-Ebene

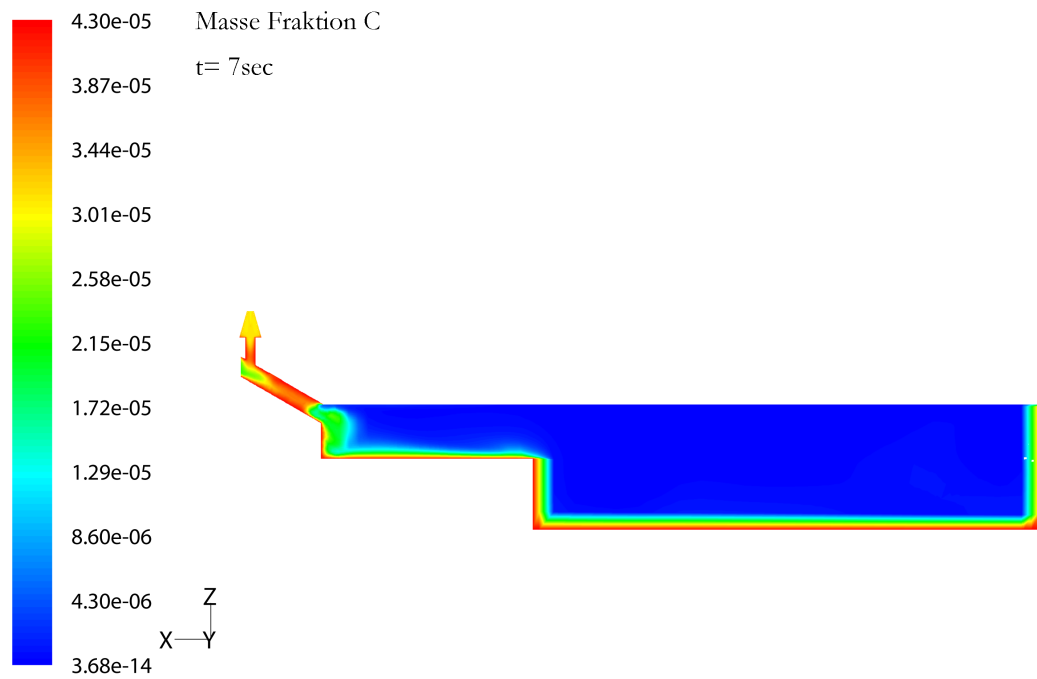


Abbildung B.33.: Kohlenstoffverteilung für $t = 7$ sec

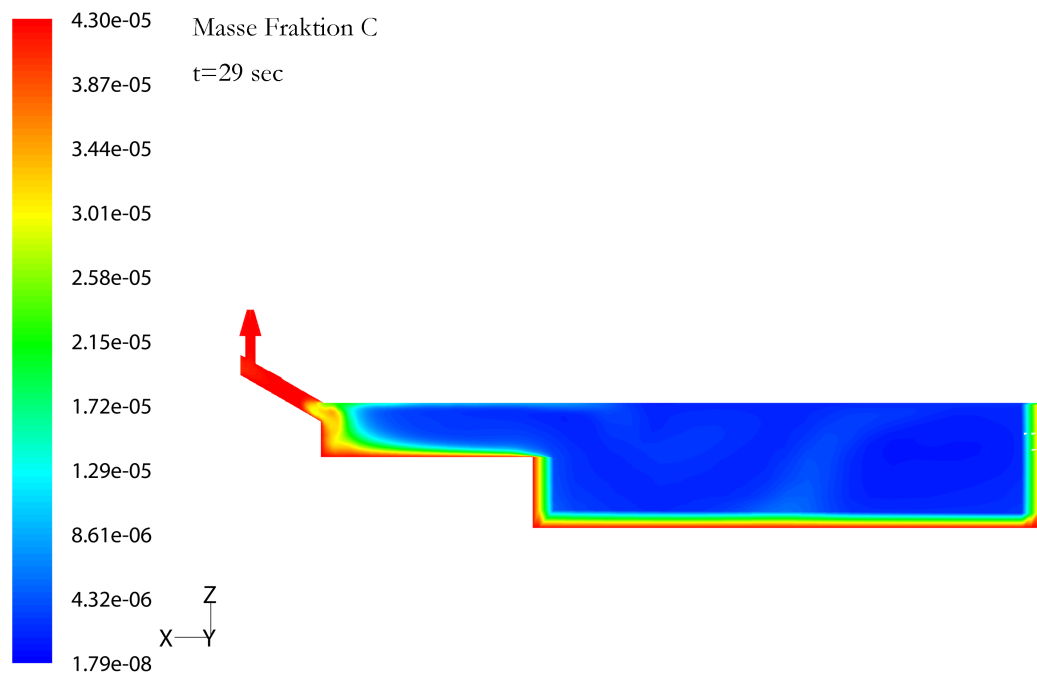


Abbildung B.34.: Kohlenstoffverteilung für $t = 29$ sec

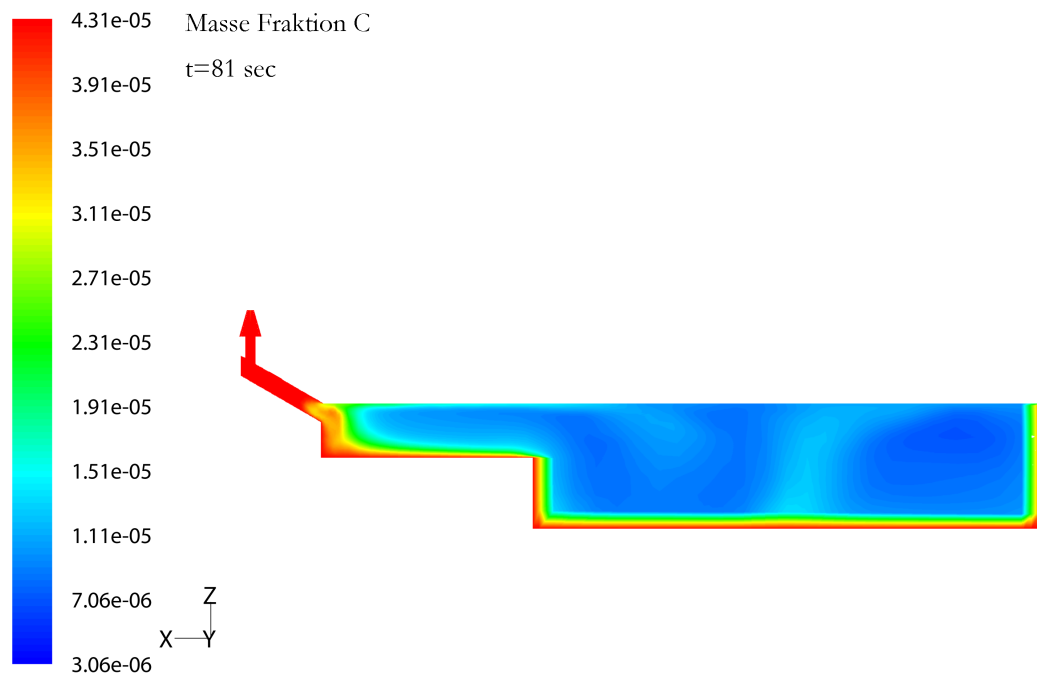


Abbildung B.35.: Kohlenstoffverteilung für $t = 81$ sec

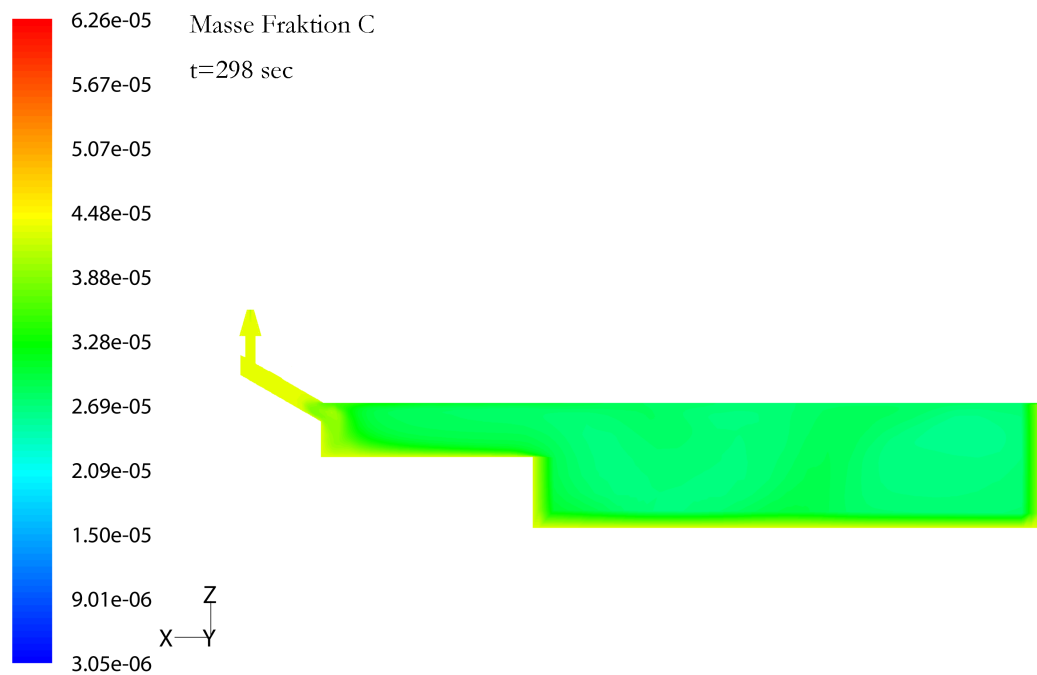


Abbildung B.36.: Kohlenstoffverteilung für $t = 298$ sec

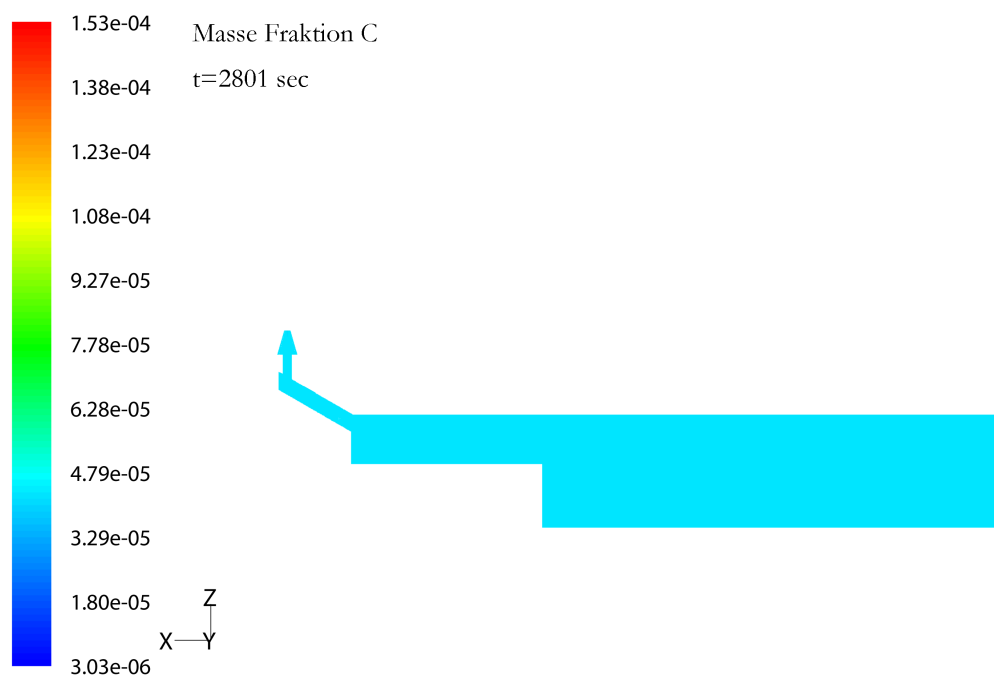


Abbildung B.37.: Kohlenstoffverteilung für $t = 2801$ sec

Symbolverzeichnis

Lateinische Buchstaben, Skalare:

ΔC	radialer Konzentrationsunterschied
ΔZ	Krümmung der Phasengrenze
\bar{C}_L	Konzentration an der Phasengrenze
\bar{V}	Geschwindigkeitsbetrag
\bar{v}_G	mittlere Wachstumsgeschwindigkeit
A	Absorbanz
B	magnetische Feldstärke
C	Courantzahl
C^i	Konzentration der Spezies i
C_0	Ausgangskonzentration
C_L	Konzentration des Fremdstoffes in der Schmelze
c_p	spezifische Wärmekapazität
C_S	Konzentration des Fremdstoffes im Festkörper
d	Probendicke
D_i	Diffusionskoeffizient der Spezies i
e	Elementarladung
f	eine bei van der Pauw tabellierte Funktion, die bei symmetrischer Lage der Kontakte den Wert $f=1$ annimmt
G	Temperaturgradient
g	erstarrte Fraktion
Gr	Grashofzahl
H	Schmelzhöhe

h	Koordinate der Kristallisationsfront
I	Stromstärke
I_0	Intensität des eingestrahnten Lichtes
I_T	Intensität des durchgelassenen Lichtes
J	Diffusionsfluss
j_p	Stromdichte
K	Konstante
k_0	Gleichgewichtsverteilungskoeffizient
L	charakteristische Länge
$m(t)$	Modulation
Ma	Marangonizahl
p	Defektelektronenkonzentration in Abschnitt 5.1
p	Druck
Pe_T	thermische Pecletzahl
Pr	Prandtlzahl
Q	Joulsche Heizleistungsdichte
q	elektrische Ladungsdichte
r	Hallfaktor
$R_1(M), R_2(M)$	Radius der Schmelzoberfläche am Punkt M der freien Schmelzoberfläche
R_H	Hallkoeffizient
Re	Reynoldszahl
S	Oberfläche
S_ϕ	Quellterm, Erzeugungsrate pro Volumeneinheit
Sc	Schmidtzahl
T	Temperatur
t	Zeit

$Ta_{m,c}$	kritische magnetische Taylorzahl
Ta_m	magnetische Taylorzahl
U_H	Hallspannung
V	Volumen
v	Ziehrate
v_G^{eff}	effektive Wachstumsgeschwindigkeit
v_C	Kristallisationsrate
v_G	Wachstumsgeschwindigkeit
w	azimuthale Geschwindigkeitskomponente

Lateinische Buchstaben, Vektoren:

\vec{r}	Verbindungsvektor
\vec{A}_O	Oberflächenvektor
\vec{A}	magnetisches Vektorpotential
\vec{B}_0	externe magnetische Flussdichte
\vec{B}	magnetische Flussdichte (Induktion)
\vec{b}	induzierte magnetische Flussdichte
\vec{D}	elektrische Flussdichte (Verschiebungsdichte)
\vec{E}	elektrische Feldstärke
\vec{F}	Lorentzkraftdichte
\vec{f}	Vektorfeld
\vec{g}	Gravitationsbeschleunigung
\vec{H}	magnetische Feldstärke (Erregung)
\vec{j}	Stromdichte
\vec{n}	Normalenvektor
\vec{V}	Geschwindigkeit Navier-Stokes

Griechische Buchstaben, Skalare:

α	Absorptionskoeffizient in Abschnitt 5.6.3.2.2
α	Winkel
β	thermischer Volumenausdehnungskoeffizient
β_i^s	solutaler Volumenausdehnungskoeffizient
β_L	flüssige Fraktion
δ	Skintiefe
δ_ν	Impulsgrenzschichtdicke
δ_D	Konzentrationsgrenzschichtdicke
δ_T	thermische Grenzschichtdicke
ϵ	Dielektrizität
η	dynamische Viskosität
Γ_ϕ	allgemeiner Diffusionskoeffizient
κ	thermische Diffusivität
λ	Wellenzahl in Abschnitt 5.6.3.2.2
λ	Wärmeleitfähigkeit
μ	magnetische Permeabilität
μ_p	Beweglichkeit
ν	kinematische Viskosität
ω_0	Kreisfrequenz
$\overline{\Delta}$	konvekto-diffusiver Parameter
$\overline{\Delta}_{m,M}$	Minimum, Maximum des konvekto-diffusiven Parameters
ϕ	skalare Größe
ϕ_0	Wachstumswinkel
ρ	Dichte
ρ	spezifischer Widerstand in Abschnitt 5.1
σ	Oberflächenspannung

σ	elektrische Leitfähigkeit in Abschnitt 3.3
σ_p	Leitfähigkeit der Defektelektronen in Abschnitt 5.1
τ	Transmission
ζ	Latente Wärme
φ	elektrisches Potential

Sonstige Symbole:

$\vec{\nabla}$	Nabla Operator
----------------	----------------

Literaturverzeichnis

- [Ans05] ANSYS. INC: *ANSYS ICEMCFD 10.0 Tutorial Manual*. Ansys.Inc, 2005
- [Bau92] BAUMGARTL, J.: *Numerische und experimentelle Untersuchungen zur Wirkung magnetischer Felder in Kristallzüchtungsanordnungen*. Dissertation, Universität Erlangen, 1992
- [BDT⁺01] BUNOIU, O. ; DUFFAR, F. ; THEODORE, F. ; SANTAILLER, J. L. ; NICOARA, I.: Numerical simulation of the flow field and solute segregation in edge-defined film-fed growth. In: *Cryst. Res. Technol.* 36 (2001), S. 707–717
- [BF53] BRIGGS, H. B. ; FLETCHER, R. C.: Absorption of infrared light by free carriers in germanium. In: *Physical Review* 91 (1953), S. 1342–1346
- [BFGH74] BARDSLEY, W. ; FRANK, F. C. ; GREEN, G. W. ; HURLE, D. T. J.: Meniscus in czochralski growth. In: *J. Crystal Growth* 23 (1974), S. 341–344
- [Bir03] BIRKMANN, B.: *Züchtung und Charakterisierung von versetzungsarmen Silizium-dotierten GaAs-Substratkristallen*. Dissertation, Universität Erlangen, 2003
- [BMF⁺05] BELLMANN, M. ; MÖLLER, H. J. ; FAINBERG, J. ; FRIEDRICH, J. ; SEIDL, A. ; MÜLLER, G.: Numerical simulation of the feeding process, flow field and solute segregation in edge-defined film-fed growth of photovoltaic silicon. In: *20th European Photovoltaic Solar Energy Conference*. Barcelona, Spain, 2005
- [BN71] BEAN, A. R. ; NEWMAN, R. C.: The solubility of carbon in pulled silicon crystals. In: *J. Phys. Chem. Solids* 32 (1971), S. 1211–1219
- [BPS53] BURTON, J. A. ; PRIM, R. C. ; SLICHTER, W. P.: The distribution of solute in crystals grown from the melt. In: *J. Chemical Physics* 21 (1953), S. 1987–1991
- [BPWC04] BELLMANN, M. ; PÄTZOLD, O. ; WUNDERWALD, U. ; CRÖLL, A.: Axial macrosegregation in Ga-doped germanium grown by the vertical gradient freeze technique with a rotating magnetic field. In: *Cryst. Res. Technol.* 39 (2004), S. 193–197
- [Bör84] BÖRNSTEIN, L.: *Tabellen und Funktionen*. Springer Verlag, 1984
- [BR87] BRENT, V. R. ; VOLLER, A. D. ; REID, K. J.: A Computational Modeling Framework for the Analysis of Metallurgical Solidification Process and Phenomena.

- In: *Technical report, Conference for Solidification Processing*. Ranmoor House, Sheffield, 1987
- [BRS98] BACHRAN, A. ; REINSHAUS, P. ; SEIFERT, W.: Influence of thermal processing parameters and material properties on velocity configurations in semiconductor melts during the vertical bridgman growth technique. In: *Cryst. Res. Technol.* 33 (1998), S. 27–36
- [BRSM00] BIRKMANN, B. ; RASP, M. ; STENZENBERGER, J. ; MÜLLER, G.: Growth of 3 inch and 4 inch gallium arsenide crystals by the vertical gradient freeze (VGF) method. In: *J. Crystal Growth* 211 (2000), S. 157–162
- [BT83] BRANTOV, S. K. ; TATARCHENKO, V. A.: On effective coefficient of impurity distribution at the stepanov thin-walled crystal growth (EFG). In: *Cryst. Res. Technol.* 18 (1983), S. K59–K64
- [CB83] CHANG, C. J. ; BROWN, R. A.: Radial segregation induced by natural convection and melt/solid interface shape in vertical bridgman growth. In: *J. Crystal Growth* 63 (1983), S. 343–364
- [CBRS81] CORIELL, S. R. ; BOISVERT, R.F. ; REHM, R.G. ; SEKERKA, R.F.: Lateral solute segregation during unidirectional solidification of a binary alloy with a curved solid-liquid interface: II. Large departures from planarity. In: *J. Crystal Growth* 54 (1981), S. 167–175
- [CDB94] CRÖLL, A. ; DOLD, P. ; BENZ, K. W.: Segregation in Si floating-zone crystals grown under microgravity and in a magnetic field. In: *J. Crystal Growth* 137 (1994), S. 95–101
- [CS79] CORIELL, S. R. ; SEKERKA, R.F.: Lateral solute segregation during unidirectional solidification of a binary alloy with a curved solid-liquid interface. In: *J. Crystal Growth* 46 (1979), S. 479–482
- [Cza98] CZAPELSKI, M.: Variable equilibrium partition coefficient. In: *J. Crystal growth* 187 (1998), S. 138–139
- [DB97] DOLD, P. ; BENZ, K. W.: Modification of fluid flow and heat transport in vertical bridgman configurations by rotating magnetic fields. In: *Cryst. Res. Technol.* 32 (1997), S. 51–60
- [DB99] DOLD, P. ; BENZ, K. W.: Rotating magnetic fields: fluid flow and crystal growth applications. In: *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 38 (1999), S. 7–38

- [DEL⁺98] DOUR, G. ; EHRET, E. ; LAUGIER, A. ; SARTI, D. ; GARNIER, M. ; DURAND, F.: Continuous solidification of photovoltaic multicrystalline silicon from an inductive cold crucible. In: *J. Cryst. Growth* 193 (1998), S. 230–240
- [DGCF93] DREVET, B. ; GARANDET, J. P. ; CAMEL, D. ; FAVIER, J. J.: Influence of thermal buoyancy on fibrous eutectic growth. I. Segregation results in the Sn-Cu sub(6)Sn sub(5) system. In: *J. Crystal Growth* 129 (1993), S. 549–558
- [FFWM99] FISCHER, B. ; FRIEDRICH, J. ; WEIMANN, H. ; MÜLLER, G.: The use of time-dependent magnetic fields for control of convective flows in melt growth configurations. In: *J. Crystal Growth* 198 (1999), S. 170–175
- [FG61] FISTUL, W. I. ; GUBENKO, A. J.: In: *Fiz. Tverd. tela* 3 (1961), 1617–1619 S.
- [Fis01] FISCHER, B.: *Modellierung zeitabhängiger Magnetfelder in Kristallzüchtungsanordnungen*. Dissertation, Universität Erlangen, 2001
- [Flu05] FLUENT.INC: *Fluent 6.2 User's Guide*. Fluent.Inc, 2005
- [FP96] FERZINGER, J. H. ; PERIC, M.: *Computational Methods for Fluid Dynamics*. Springer Verlag, 1996
- [Gar93] GARANDET, J. P.: Microsegregation in crystal growth from the melt: an analytical approach. In: *J. Crystal Growth* 131 (1993), S. 431–438
- [Gar94] GARANDET, J. P.: *Segregation phenomena in crystal growth from the melt*. Handbook of crystal growth. Amsterdam:North Holland, 1994
- [Gel93] GELFGAT, Y.: *Internal report*. Latvian Academy of Sciences, Riga – Salaspils, 1993
- [GG85] GERHART, P. M. ; GROSS, R. J.: *Fundamentals of fluid mechanics*. Addison-Wesley, Reading, 1985
- [GG93] GERBETH, G. ; GELFGAT, Y.: *Internal report*. Latvian Academy of Sciences, Riga – Salaspils, 1993
- [GG01] GRANTS, I. ; GERBETH, G.: Stability of axially symmetric flow driven by a rotating magnetic field in acylindrical cavity. In: *J. Fluid Mech.* 431 (2001), S. 407–426
- [GG02] GRANTS, I. ; GERBETH, G.: Linear three-dimensional instability of a magnetically driven rotating flow. In: *J. Fluid Mech.* 463 (2002), S. 229–239
- [Had72] HADAMOVSKY, F. H.: *Halbleiterwerkstoffe*. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1972

- [Hai00] HAINKE, M.: *Verifizierung von Strömungsberechnungen und Implementierung des Stofftransportes in das Softwareprogramm CrysVUN++*. Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg, 2000
- [HASK03] HIBIYA, T. ; ASAI, Y. ; SUMIJI, M. ; KOJIMA, T.: Effect of oxygen partial pressure on silicon crystal growth by floating zone technique: surface oxidation and Marangoni flow. In: *Cryst. Res. Technol.* 38 (2003), S. 619–626
- [HFM02] HAINKE, M. ; FRIEDRICH, J. ; MÜLLER, G.: Numerical study of the effects of rotating magnetic fields during VGF growth of 3inch GaAs crystals. In: *Proc. 5th Int. Conf. on Fundamental and Applied MHD*. Ramatuelle, France, 2002
- [Hir88] HIRSCH, C.: *Numerical computation of internal and external flows*. Wiley & Sons, New York, 1988
- [Hur94] HURLE, D. T. J.: *Handbook of crystal growth, Vol. 2*. Elsevier Science B. V., 1994
- [Jas96] JASAK, H.: *Error analysis and estimation for the finite volume method with applications to fluid flow*. Dissertation, University of London, 1996
- [Jor85] JORDAN, A. S.: Estimated thermal diffusivity; Prandtl number and Grashof number of molten GaAs, InP and GaSb. In: *J. Crystal Growth* 71 (1985), S. 551–558
- [Jun93] JUNG, T.: *Numerische Prozeßsimulation der Kristallzüchtung nach dem Vertikalen Bridgman-Verfahren*. Dissertation, Universität Erlangen, 1993
- [Kal78] KALEJS, J. P.: Impurity redistribution in EFG. In: *J. Crystal growth* 44 (1978), S. 329–344
- [Kal01] KALEJS, J. P.: Modeling contributions in commercialization of silicon ribbon growth from the melt. In: *J. Crystal Growth* 230 (2001), S. 10–21
- [KB98] KAISER, T. ; BENZ, K.: Taylor vortex instabilities induced by a rotating magnetic field: A numerical approach. In: *Phys. Fluids* 10 (1998), S. 1104–1110
- [KM82] KOLBESEN, B. O. ; MÜHLBAUER, A.: Carbon in silicon: Properties and impact devices. In: *Solid-State Electronics* 25 (1982), S. 759–775
- [KM00] KURZ, M. ; MÜLLER, G.: Control of thermal conditions during crystal growth by inverse modeling. In: *J. Crystal Growth* 208 (2000), S. 341–349

- [KPWH01] KRAUSE, H. ; PÄTZOLD, O. ; WUNDERWALD, U. ; HERMANN, M.: Thermisch optimierte Ofenanlage zur Züchtung von einkristallinen Halbleitern nach dem Vertical-Gradient-Freeze-Verfahren. In: *Elektrowärme international* 4 (2001), S. 142–148
- [Kur98] KURZ, M. R. H.: *Development of CrysVUN++, a Software System for Numerical Modelling and Control of Industrial Crystal Growth Processes*. Dissertation, Universität Erlangen, 1998
- [LCD⁺04] LYUBIMOVA, T. P. ; CROELL, A. ; DOLD, P. ; KHLIVOV, O. A. ; FAYZRACHMANOVA, I. S.: Time-dependent magnetic field influence on GaAs crystal growth by vertical bridgman method. In: *J. Crystal Growth* 266 (2004), S. 404–410
- [LL71] LANDAU, L. D. ; LIFSHITZ, E. M.: *Mecanique des fluids*. Mir, Moscow, 1971
- [MG99] MÖSSNER, R. ; GERBETH, G.: Buoyant melt flows under the influence of steady and rotating magnetic fields. In: *J. Crystal Growth* 197 (1999), S. 341–354
- [MH58] MULLIN, J. B. ; HULME, K. F.: The use of electromagnetic stirring in zone refining. In: *J. Electronics and Control* 4 (1958), S. 170
- [Mül86] MÜLLER, G.: *Über die Entstehung von Inhomogenitäten in Halbleiterkristallen bei der Herstellung aus Schmelzen*. Selisch Fachbuchverlag, 1986
- [Mül88] MÜLLER, G.: *Crystals Vol.12*. Springer, 1988
- [Möl04] MÖLLER, H. J.: Carbon-induced twinning in multicrystalline silicon. In: *Solid State Phenomena* 95 (2004), S. 181–186
- [Mor90] MOREAU, R.: *Magnetohydrodynamics*. Kluwer Academic Publishers, 1990
- [Mot90a] MOTAKEF, S.: Interference of buoyancy-induced convection with segregation during directional solidification: scaling laws. In: *J. Crystal Growth* 102 (1990), S. 197–213
- [Mot90b] MOTAKEF, S.: Magnetic field elimination of convective interference with segregation during vertical-bridgman growth of doped semiconductors. In: *J. Crystal Growth* 104 (1990), S. 833–850
- [NYA70] NOZAKI, T. ; YATSURUGI, Y. ; AKIYAMA, N.: Concentration and behavior of carbon in semiconductor silicon. In: *J. Electrochem. Soc.: Solid State Science* 117 (1970), S. 1566–1568
- [OL95] OERTEL, H. ; LAURIEN, E.: *Numerische Strömungsmechanik*. Springer Verlag, 1995

- [OM92] OSTROGORSKY, A. G. ; MÜLLER, G.: A model of effective segregation coefficient, accounting for convection in the solute layer at the growth interface. In: *J. Crystal Growth* 121 (1992), S. 587–598
- [OM93] OSTROGORSKY, A. G. ; MÜLLER, G.: Model of the effective segregation coefficient applied to low-convection solidification in microgravity. In: *J. Crystal Growth* 128 (1993), S. 207–212
- [Pau58] PAUW, Van Der L.: In: *Phillips' research reports* 13 (1958), 230 S.
- [Pfa52] PFANN, W. G.: Principles of zone-melting. In: *J. Metals Transactions AIME*. 194 (1952), S. 747–753
- [PGW⁺02] PÄTZOLD, O. ; GRANTS, I. ; WUNDERWALD, U. ; JENKER, K. ; CRÖLL, A. ; GERBETH, G.: Vertical gradient freeze growth of GaAs with a rotating magnetic field. In: *J. Crystal Growth* 245 (2002), S. 237–246
- [PP06] PLANCHARD, D. C. ; PLANCHARD, M. P.: *Solidworks 2006 Tutorial: A Step-by-Step Project Based Approach Utilizing 3D Solid Modeling*. Schroff Development Corporation, 2006
- [RI00] RHIM, W.-K. ; ISHIKAWA, T.: Thermophysical properties of molten germanium measured by a high-temperature electrostatic levitator. In: *Int. J. of Thermophysics* 21 (2000), S. 429–443
- [RLBK93] RAJENDRAN, S. ; LARROUSSE, M. ; BATHEY, B. R. ; KALEJS, J. P.: Silicon carbide control in the EFG system. In: *J. Crystal growth* 128 (1993), S. 338–342
- [RM83] ROSENBERGER, F. ; MÜLLER, G.: Interfacial transport in crystal growth, a parametric comparison of convective effects. In: *J. Crystal Growth* 65 (1983), S. 91–104
- [RM98] RAMACHANDRAN, N. ; MAZURUK, K.: An experimental study of the effects of a rotating magnetic field on electrically conducting aqueous solutions. In: *First Pan Pacific Basin Workshop on Microgravity Sciences*. Tokyo, Japan, 1998
- [RMK⁺00] ROY, A. ; MACKINTOSH, B. ; KALEJS, J. P. ; CHEN, Q.-S. ; ZHANG, H. ; PRASAD, V.: A numerical model for inductively heated cylindrical silicon tube growth system. In: *J. Crystal growth* 211 (2000), S. 365–371
- [RO00] RHIM, W.-K. ; OHSAKA, K.: Thermophysical properties measurement of molten silicon by high-temperature electrostatic levitator: density, volume expansion, specific heat capacity, emissivity, surface tension and viscosity. In: *J. Crystal Growth* 208 (2000), S. 313–321

- [RSHB98] REINSHAUS, P. ; SEIFERT, W. ; HEILIGER, W. ; BACHRAN, A.: Investigation of thermosolutally caused convection during bridgman-growth of BiSbTe₃-mixed crystals at normal and reduced gravity. In: *49th International Astronautical Congress*. Melbourne, Australia, 1998
- [SC55] SANGSTER, R. C. ; CARMAN, I. N.: In: *J. Chem. Phys.* 23 (1955), 206 S.
- [Sch88] SCHWABE, D.: *Crystals Vol.11*. Springer, 1988
- [SHFM04] SCHWESIG, P. ; HAINKE, M. ; FRIEDRICH, J. ; MÜLLER, G.: Comparative numerical study of the effects of rotating and traveling magnetic fields on the interface shape and thermal stress in the VGF growth of InP crystals. In: *J. Crystal growth* 266 (2004), S. 224–228
- [SI68] SZE, S. M. ; IRVIN, J. C.: In: *Solid State Electron.* 11 (1968), 599 S.
- [SKM⁺04] SEIDL, A. ; KALEJS, J. P. ; MACKINTOSH, B. H. ; SCHMIDT, W. ; SCHWIRTLICH, I.: 200 micron thin EFG silicon wafers for solar cells. In: *19th European Photovoltaic Solar Energy Conference*. Paris, France, 2004
- [SR99] SEIFERT, W. ; REINSHAUS, P.: Growth of BiSbTe₃-mixed crystals using a bridgman configuration of the TITUS furnace - numerical simulation of convection and segregation. In: *Cryst. Res. Technol.* 34 (1999), S. 467–480
- [SR00] SEIFERT, W. ; REINSHAUS, P.: Axial solute transport during bridgman growth of BiSbTe₃-mixed crystals - a comparison of analytical and numerical results. In: *Cryst. Res. Technol.* 35 (2000), S. 5–18
- [SRD85] SRIVASTAVA, R. K. ; RAMACHANDRAN, P. A. ; DUDUKOVIC, M. P.: Interface shape in Czochralski grown crystals: effect of conduction and radiation. In: *J. Cryst. Growth* 73 (1985), S. 487–504
- [SS79] SCHWABE, D. ; SCHARMAN, A.: Some evidence for the existence and magnitude of a critical marangoni number for the onset of oscillatory flow in crystal growth melts. In: *J. Crystal Growth* 46 (1979), S. 125–131
- [STR55] SMITH, V. G. ; TILLER, W. A. ; RUTTER, J. W.: A mathematical analysis of solute redistribution during solidification. In: *Canadian J. of Physics* 33 (1955), S. 723–745
- [SZKM03] SUN, D. ; ZHANG, H. ; KALEJS, J. ; MACKINTOSH, B.: An advanced multi-block method for the multiresolution modelling of EFG silicon tube growth. In: *Modelling Simu. Mater. Sci. Eng.* 11 (2003), S. 83–99

- [TB79] TATARCHENKO, V. A. ; BRENER, E. A.: The effect of the surface-tension gradient on meniscus processes during crystal growth from melts (in weightlessness). In: *J. Crystal Growth* 46 (1979), S. 125–131
- [Teu02] TEUBEL, E.: *Optimierung des Temperaturfeldes in der Schmelze bei der VGF-Züchtung von GaAs mit rotierendem Magnetfeld*. Diplomarbeit, TU Bergakademie Freiberg, 2002
- [TJRC53] TILLER, W. A. ; JACKSON, K. A. ; RUTTER, J. W. ; CHALMERS, B.: The redistribution of solute atoms during the solidification of metals. In: *Acta Metallurg.* 1 (1953), S. 428–437
- [TPT59] TRUMBORE, F. A. ; PORBANSKY, E. M. ; TARTAGLIA, A. A.: In: *J. Phys. Chem. Solids* 11 (1959), 239 S.
- [Tru60] TRUMBORE, F. A.: In: *Bell Syst. Tech. J.* 39 (1960), 205 S.
- [VM95] VERSTEEG, H. K. ; MALALASEKERA, W.: *An introduction to computational fluid dynamics, The finite volume method*. Pearson Prentice Hall, 1995
- [VM01] VOLZ, M. P. ; MAZURAK, K.: An experimental study of the influence of a rotating magnetic field on Rayleigh-Benard convection. In: *J. Fluid Mech.* 444 (2001), S. 79–98
- [Vor63] VORONKOV, V. V.: On the thermodynamic equilibrium at a three-phase line of contact. In: *Fiz. Tverd. Tela* 5 (1963), S. 571
- [VP87] VOLLER, V. R. ; PRAKASH, C.: A Fixed-Grid Numerical Modeling Methodology for Convection-Diffusion Mushy Region Phase-Change Problems. In: *Int. J. Heat Mass Transfer* 30 (1987), S. 1709–1720
- [WB88] WILKE, K. T. ; BOHM, J.: *Kristallzüchtung*. Dt. Verl. d. Wiss., Berlin, 1988
- [Wil75] WILLIAMS, A. B.: *Active filter design*. Artech House, Dedham, 1975
- [Wil78] WILSON, L. O.: On interpreting a quantity in the Burton, Prim and Slichter equation as a diffusion boundary layer thickness. In: *J. Crystal Growth* 44 (1978), S. 247–250
- [Win07] WINKLMAIR: Infrarotspektrometrie. In: www.winklmair.de/ian/Praktikum/IR.pdf (2007)
- [WMB⁺06] WANG, X. ; MA, N. ; BLISS, D. F. ; ISELER, G. W. ; BECLA, P.: Comparing modified gradient freeze with rotating magnetic fields or with steady magnetic and electric fields. In: *J. Crystal Growth* 287 (2006), S. 270–274

- [YAT⁺97] YANABA, K. ; AKASAKA, M. ; TAKEUCHI, M. ; WATANABE, M. ; NARUSHIMA, T. ; IGUCHI, Y.: Solubility of carbon in liquid silicon equilibrated with silicon carbide. In: *Materials Transactions* 38 (1997), S. 990–994

Tabellenverzeichnis

5.1. Temperaturen an den Regelthermoelementen für das Start,- Zwischen- und Endprofil	67
5.2. Thermische Prozessdaten der vier untersuchten Züchtungsversuche	70
5.3. Übersicht über die durchgeführten Züchtungsexperimente	82
6.1. Experimentell ermittelte und berechnete Werte der Kohlenstofflöslichkeit in flüssigem Silizium, übernommen aus [YAT ⁺ 97]	95
A.1. In der numerischen Simulation verwendete Stoffwerte für flüssiges und festes Germanium [Jun93, RI00]	116
A.2. In der numerischen Simulation verwendete Stoffwerte für Ofen- und Ampullenmaterial [Jun93]	117
A.3. Aspektverhältnisse H/D für die in Abbildung A.1 dargestellten Strömungsbilder	118
A.4. Aspektverhältnisse H/D , magnetische Feldstärke B , Frequenz ω , magnetische Taylorzahl Ta_m und die maximale azimuthale Geschwindigkeit w_{max} für die in Abbildung A.2 dargestellten Strömungsbilder	118
A.5. Prozesszeitpunkte und maximale Geschwindigkeitsbeträge in der Schmelze für die in Abbildung A.3 dargestellten Ergebnisse	124
B.1. In der numerischen Simulation verwendete Stoffwerte für flüssiges und festes Silizium [RO00, Bör84, SRD85]	128

Abbildungsverzeichnis

1.1. Die Zusammensetzung des Kristalls sowie die daraus resultierende Fremd- stoffverteilung ist durch die herrschenden Konvektionsverhältnisse in der Schmelze bestimmt	7
1.2. Schematische Darstellung des in dieser Arbeit verfolgten Lösungsweges . .	10
2.1. Während des Kristallisationsprozesses ablaufende Transportvorgänge, ihre mathematische und physikalische Beschreibung und die in Zusammenhang stehenden Inhomogenitäten [Mül86]	13
2.2. links: Strömungszustand in einer zylindrischen Schmelze bei seitlicher Be- heizung, rechts: typischer Strömungszustand beim VGF-Verfahren [Hur94]	17
2.3. Schema zur Entstehung von Marangonikonvektion, generiert durch einen Gradienten der Oberflächenspannung [Hur94]	17
2.4. links: Struktur der thermischen Grenzschicht, rechts: Impulsgrenzschicht [Hur94]	18
2.5. Entstehung einer Anreicherungsschicht (solutale Grenzschicht) für $k_0 < 1$ zu Beginn der Züchtung für verschiedene Zeiten $t_1 < t_2 < t_3$	19
2.6. Definition der Konzentrationsrandschichtdicke nach [Wil78]	22
2.7. Kontrollvolumen	23
2.8. Randwinkel einer Schmelze an einem Festkörper (Formgeber) [WB88]: a) benetzendes Regime; b) nicht benetzendes Regime	28
2.9. Meniskusform beim Profilziehen [Hur94]: Züchtung von Kristallen mit a) konstantem Querschnitt, $\alpha_0 = \alpha_e$; b) zu- nehmendem Querschnitt, $\alpha_0 < \alpha_e$; c) abnehmendem Querschnitt, $\alpha_0 > \alpha_e$.	29
2.10. Die den effektiven Verteilungskoeffizient beeinflussenden Größen [Hur94] . .	31
3.1. Möglichkeiten zur direkten Beeinflussung der Schmelzkonvektion	33
3.2. Wirkung eines rotierenden Magnetfeldes auf eine elektrisch leitende Schmel- ze [DB99]	42
4.1. Blockstrukturiertes und unstrukturiertes Netz	45
5.1. Maximale Festlöslichkeit für Gallium und eine Reihe anderer Elemente in Germanium in Abhängigkeit von der Temperatur, übernommen aus [TPT59] und [Tru60]	55
5.2. Beweglichkeit als Funktion der Dotierstoffkonzentration für 300 K [SI68]. Die obere Kurve gilt für n-Leitung und die untere für p-Leitung.	56

5.3. Spezifischer Widerstand in Abhängigkeit der Dotierungskonzentration für hochdotiertes Germanium [FG61]	57
5.4. Materialbelegung und Aufbau der 2“-Ofenanlage zur Züchtung nach dem VGF-Verfahren mit RMF und Verschiebung eines zeitlich und örtlich veränderlichen Temperaturgradienten entlang der Ofenachse	58
5.5. Elektromagnet in der Draufsicht a) und der oberen Ansicht b) zur Erzeugung eines rotierenden Magnetfeldes: 1–Arbeitsbereich, 2–nichtmagnetisches Gehäuse, 3–Eisenkern, 4–Spulen	59
5.6. Relative Dämpfung der Magnetfeldstärke in Abhängigkeit von der Frequenz [Teu02]	60
5.7. Schematische Darstellung der in dieser Arbeit verwendeten Ampullenkonfigurationen	61
5.8. Sollverlauf der Temperatur an den Regelthermoelementen (RTH) während des VGF-Prozesses für eine konstante Abkühlrate von 6 mmh^{-1}	62
5.9. In CrysVUn entwickeltes globales axialsymmetrisches Modell der VGF-Anlage, einschließlich der Züchtungsampulle; links: Materialbelegung, rechts: generiertes unstrukturiertes Netz	63
5.10. Vorgabe von Temperaturen an den Kontrollpunkten	65
5.11. Berechnung der thermischen Bedingungen in der Ofenanlage mittels der inversen Simulation zur Entwicklung eines Züchtungsprozesses	66
5.12. Vergleich gemessener und berechneter axialer Temperaturprofile. Es sind auszugsweise das Start,- Zwischen- und Endprofil dargestellt.	67
5.13. Vergleich zwischen berechneter und gemessener Temperatur an verschiedenen axialen Positionen in der Dummyampulle	68
5.14. Markierung einer Phasengrenze durch RMF-Pulse	68
5.15. Vergleich von experimentell ermittelter und berechneter Wachstumsgeschwindigkeit für vier verschiedene thermische Regime	69
5.16. Übergang von stationären zu instationären Strömungsbedingungen	72
5.17. Vergleich der maximalen radialen Geschwindigkeitsbeträge für den Fall der Auftriebskonvektion und den Fall der RMF-induzierten Konvektion für das thermische Regime aus Abbildung 5.15 b	73
5.18. Einfluss des RMF's auf die Strömungsverhältnisse vor der Phasengrenze und Abschätzung der daraus resultierenden Stofftransportverhältnisse für die beiden Fälle aus Abbildung A.3 a und A.4 b	74
5.19. Vergleich mittels FLUENT und CrysVUn berechneter axialer Geschwindigkeitsprofile	75
5.20. Verwendete Modelle zur Berechnung der Dotierstoffverteilung im Kristall .	76
5.21. Vergleich berechneter axialer Konzentrationsprofile der Versuche 3 und 4 bei $r = 4 \text{ mm}$	78

5.22. Einfluss der Strömungsmodi auf die Galliumverteilung in der Schmelze für den Versuch 3	78
5.23. Axiales Konzentrationsprofil im Kristall und in der Schmelze bei $r = 4$ mm für den Versuch 3	79
5.24. Radiale Konzentrationsprofile berechnet für den Versuch 4 und deren Überprüfung durch das 3d-Modell	80
5.25. Strömungsverhältnisse vor der Phasengrenze aus Vergleichsrechnungen mit dem 3d-Modell	80
5.26. Verlauf der effektiven Magnetfeldstärke in Abhängigkeit von der Prozesszeit für den Versuch 4a	82
5.27. Messanordnung nach der Methode von van der Pauw [Had72]	83
5.28. (a) Gezüchteter galliumdotierter Germaniumkristall; (b) Probenpräparation für die elektrische Charakterisierung	84
5.29. Darstellung des Messprinzips der FT-IR-Spektrometrie anhand der Michelson-Anordnung [Win07]	85
5.30. FT-IR-Spektrum von galliumdotiertem Germanium	86
5.31. Kalibriergerade zur Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration sowie Vergleich ermittelter axialer Konzentrationsprofile nach unterschiedlichen Messverfahren	87
5.32. 2d-Maps der Ladungsträgerkonzentration für die durchgeführten Züchtungsversuche	88
5.33. Axiale Konzentrationsprofile und die entsprechenden Verläufe des effektiven Verteilungskoeffizienten für die durchgeführten Züchtungsexperimente	89
5.34. Berechnete Konzentrationsdifferenz ΔC aus den Versuchen 4 und 4a	90
5.35. Radiale Ladungsträgerkonzentrationsprofile an ausgewählten Positionen des Kristalls	91
5.36. Vergleich der maximalen radialen Konzentrationsänderung für die drei durchgeführten Züchtungsversuche sowie für RMF-Markierungen	92
5.37. Vergleich von experimentell bestimmter und numerisch berechneter Konzentrationsverteilung	93
6.1. Ausschnitt aus dem Si-C Zustandsdiagramm	94
6.2. Schematische Darstellung einer EFG-Anlage zur Herstellung von Silizium-oktagonrohren	96
6.3. Herstellung von multikristallinen Siliziumwafern nach dem EFG-Verfahren	97
6.4. Berechnete Temperaturverteilung in der EFG-Anlage während des Ziehens eines Siliziumoktagonrohrs und Vergleich der berechneten und gemessenen Temperaturverläufe an den Thermoelementen M1-M4 aus [SKM ⁺ 04]	98
6.5. Berechnete Argongasströmung am Gaseinlass der EFG-Anlage aus [BMF ⁺ 05]	99
6.6. Berechneter Stromlinienverlauf für die Schmelzkonvektion im Tiegel	99

6.7. Berechnete Temperaturverteilung im Tiegel. Der Abstand der Isolinien beträgt 2 K	99
6.8. Berechnete Meniskusformen für verschiedene Meniskushöhen H und den dazu korrespondierenden Kristalldicken D sowie numerisch berechnete Meniskusform mit Temperaturfeld für eine Kristalldicke $D = 0.4$ mm	100
6.9. Lokales numerisches Modell des Schmelzmeniskus und implementierte Randbedingungen	101
6.10. Berechnetes Temperatur- und Strömungsfeld im Schmelzmeniskus	102
6.11. Berechnete radiale Kohlenstoffverteilung vor der Phasengrenze für den Fall a: Auftriebskonvektion, Fall b: Marangonikonvektion	103
6.12. Generiertes Netz für ein Achtel des Schmelzvolumens, einschließlich Kristall	104
6.13. Schematische Darstellung des Numerischen Modells in der x-z-Ebene und der implementierten Rand- und Anfangsbedingungen	105
6.14. Zeitliche Veränderung der Kohlenstoffkonzentration am Ein- und Auslass, sowie unmittelbar vor der Phasengrenze unter Ausschluss der Marangonikonvektion	107
6.15. Einfluss der Strömungsverhältnisse auf die resultierende Kohlenstoffverteilung vor der Phasengrenze	108
6.16. Zeitliche Veränderung der Kohlenstoffkonzentration am Ein- und Auslass, sowie unmittelbar vor der Phasengrenze unter Berücksichtigung der Marangonikonvektion	109
6.17. Einfluss der Strömungsverhältnisse auf die resultierende Kohlenstoffverteilung vor der Phasengrenze	110
6.18. Mittels FT-IR bestimmte radiale Kohlenstoffverteilung	111
A.1. Temperaturfeld und Stromlinienfunktion für ausgewählte Schmelzhöhen des Versuches 2 mit einer konstanten Abkühlrate von 12 mm h^{-1} . Der Abstand der Temperaturisolinien beträgt 2 K.	118
A.2. Temperaturfeld und Stromlinienfunktion für ausgewählte Schmelzhöhen des Versuches 2 mit einer konstanten Abkühlrate von 12 mm h^{-1} mit RMF	119
A.3. Stromlinienfunktion (links) und Galliumverteilung (rechts) im Kristall und in der Schmelze zu ausgewählten Prozesszeitpunkten für den Versuch 4 aus Abbildung 5.15 d	124
A.4. Bestimmung des variablen effektiven Verteilungskoeffizienten für den Versuch 3 aus den Konzentrationsverläufen im Kristall und in der Schmelze . .	125
A.5. Bestimmung des variablen effektiven Verteilungskoeffizienten für den Versuch 4 aus den Konzentrationsverläufen im Kristall und in der Schmelze . .	126
A.6. Bestimmung des variablen effektiven Verteilungskoeffizienten für den Versuch 4a aus den Konzentrationsverläufen im Kristall und in der Schmelze .	127
B.1. Temperaturverteilung in der großen Schmelzwanne	129

B.2. Temperaturverteilung im Bereich des Schmelzmeniskuses, der Schmelzkanäle und der kleinen Schmelzwannen	129
B.3. Temperaturverteilung in der x-z-Ebene	130
B.4. Flüssige Fraktion und Form der Phasengrenze (Mushy Zone) in der x-z-Ebene	130
B.5. Geschwindigkeitsbeträge der Schmelzströmung für $t = 1$ sec	131
B.6. Geschwindigkeitsbeträge der Schmelzströmung für $t = 12$ sec	131
B.7. Geschwindigkeitsbeträge der Schmelzströmung für $t = 30$ sec	132
B.8. Geschwindigkeitsbeträge der Schmelzströmung für $t = 80$ sec	132
B.9. Geschwindigkeitsbeträge der Schmelzströmung für $t = 149$ sec	133
B.10. 3D Schmelzströmung in der großen Schmelzwanne in Stromliniendarstellung	133
B.11. Strömungsvektoren in der x-z-Ebene im Bereich der großen Schmelzwanne und im Meniskusbereich	134
B.12. Strömungsvektoren in der y-z-Ebene im hinteren Bereich der großen Schmelzwanne	134
B.13. Strömungsvektoren in der x-y-Ebene im oberen Bereich der großen Schmelzwanne	135
B.14. Strömungsvektoren in der x-y-Ebene im unteren Bereich der Schmelzwanne	135
B.15. Strömungsvektoren im Anschnitt der Schmelzkanäle in der x-y-z-Ebene . .	136
B.16. Strömungsvektoren im Bereich der Schmelzkanäle und der Kapillare	136
B.17. Kohlenstoffverteilung für $t = 1$ sec	137
B.18. Kohlenstoffverteilung für $t = 12$ sec	137
B.19. Kohlenstoffverteilung für $t = 80$ sec	138
B.20. Kohlenstoffverteilung für $t = 248$ sec	138
B.21. Kohlenstoffverteilung für $t = 1064$ sec	139
B.22. Flüssige Fraktion und Form der Phasengrenze (Mushy Zone) in der x-z-Ebene	139
B.23. Geschwindigkeitsbeträge der Schmelzströmung für $t = 7$ sec	140
B.24. Geschwindigkeitsbeträge der Schmelzströmung für $t = 29$ sec	140
B.25. Geschwindigkeitsbeträge der Schmelzströmung für $t = 81$ sec	141
B.26. Geschwindigkeitsbeträge der Schmelzströmung für $t = 237$ sec	141
B.27. 3D Schmelzströmung in der großen Schmelzwanne in Stromliniendarstellung	142
B.28. Strömungsvektoren in der x-z-Ebene im Bereich der großen Schmelzwanne und im Meniskusbereich	143
B.29. Strömungsvektoren in der y-z-Ebene im hinteren Bereich der großen Schmelzwanne	144
B.30. Strömungsvektoren in der x-y-Ebene im oberen Bereich der großen Schmelzwanne	144
B.31. Strömungsvektoren in der x-y-Ebene im unteren Bereich der großen Schmelzwanne	145
B.32. Strömungsvektoren im Anschnitt der Schmelzkanäle in der x-y-z-Ebene . .	145
B.33. Kohlenstoffverteilung für $t = 7$ sec	146

B.34.Kohlenstoffverteilung für $t = 29$ sec	146
B.35.Kohlenstoffverteilung für $t = 81$ sec	147
B.36.Kohlenstoffverteilung für $t = 298$ sec	147
B.37.Kohlenstoffverteilung für $t = 2801$ sec	148

DANKSAGUNG

Meinen besonderen Dank möchte ich an dieser Stelle aussprechen:

Herrn Prof. Dr. H.J. Möller und **Herrn Prof. Dr. M. Stelter** für die Möglichkeit, diese Arbeit durchzuführen, sowie für die mir zugestandenen fachlichen Freiräume, die Möglichkeit fachübergreifend an beiden Instituten tätig zu sein, die übertragene Verantwortung und das entgegengebrachte Vertrauen.

Herrn Prof. Dr. A. Cröll, der mich während meines Studiums für die Kristallzüchtung begeistern konnte, und für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Herrn Dr. O. Pätzold für die nie endenden fachlichen Diskussionen zum Thema Segregation und RMF.

den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Halbleiterwerkstoffe, **Frau B. Geidl**, **Frau I. Siegels**, **Frau K. Jenkner** und **Herrn R. Lantzsch** für das angenehme Arbeitsklima und die Unterstützung bei den experimentellen Arbeiten.

Frau D. Coester für das Erstellen fragiler Graphite.

Herrn G. Uhlemann für die hohe Kunst des Blasens.

Frau Dr. U. Wunderwald für die Unterstützung bei der Durchführung der Züchtungsversuche.

Herrn Dr. A. Seidl und der **Firma Schott Solar** für die finanzielle Unterstützung und die ausgezeichnete Zusammenarbeit.

Herrn Dr. J. Fainberg für die Einführung in zwei- und dreidimensionale Welten.

Herrn Dr. J. Friedrich und den Mitarbeitern des **Fraunhofer IISB in Erlangen** für die Hilfestellung in CrysVun.

den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Photovoltaik, **Frau Dr. C. Funke**, **Frau R. Ebert**, **Frau S. Scholz**, **Herrn R. Buchwald**, **Herrn T. Wagner**, **Herrn F. Dreckschmidt** für das angenehme Arbeitsklima und die vielen Runden am Kickertisch.

Herrn Dr. G. Gärtner für die gemeinsame Durchführung der FT-IR-Messungen.

Herrn F. Martin für die neuen Workstations, die Festplatten und die zahlreichen Lüfter und Netzteile.

Herrn W. Fütterer für die Hilfestellung bei Knoten und Netzen.

Frau S. Würzner für die Überprüfung der Rechtschreibung meiner Arbeit.

Herrn T. Kaden für die lockere Diskussion stets unterhalb der Gürtellinie.

Herrn S. Schönwälder und **Herrn S. Schmerler** für den Tabak, das Paper, den Filter und den Kaffee.

allen meinen Freunden die mich stets von meiner Arbeit abgehalten haben.

und nicht zuletzt meinen **lieben Eltern** und meiner **lieben Schwester**, ohne deren Unterstützung und Verständnis ich diese große Herausforderung nicht geschafft hätte.

Hirschfleisch: sehr hohe Fleischdichte